



Escola de Camins
Escola Tècnica Superior d'Enginyeria de Camins, Canals i Ports
UPC BARCELONATECH

Creación de un método NIR para el control de Dioxanos en aguas residuales

Trabajo realizado por:

Víctor Lorenz Pérez

Dirigido por:

Joan de Pablo Ribas

Sílvia Díaz Cruz, Científica Titular IDAEA-CSIC

Máster en:

Ingeniería Ambiental

Barcelona, 20 de Junio de 2016

Departamento de Ingeniería Química

TRABAJO FINAL DE MÁSTER

RESÚMEN

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante muchos años, grandes cantidades de sustancias contaminantes han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. No fue hasta principios del siglo XIX que comenzó a adquirir proporciones alarmantes.

El 1,4-dioxano es uno de los mayores contaminantes de medios acuáticos y se utiliza como estabilizador en disolventes clorados y como disolvente de resinas, aceites y ceras, para sustancias intermedias agrícolas y bioquímicas, así como adhesivos, sellantes, cosméticos y productos farmacéuticos entre otros usos.

El objetivo de este trabajo se centra en la creación de un método para la detección y cuantificación de dioxanos en aguas residuales mediante la utilización de equipos NIR (Near InfraRed Spectroscopy), un método espectroscópico que utiliza la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético. Normalmente utilizados para el control de producción, se quiere demostrar su posible uso en el control medioambiental de ciertos contaminantes.

Se comparan diferentes procesos de fabricación para observar cuáles son los efectos que tiene utilizar los equipos anteriormente descritos y se procede a realizar un método capaz de detectar y cuantificar 1,4-Dioxano en aguas residuales. Aunque no es un objetivo principal, es necesario crear un método de cuantificación mediante GC/MS.

Por último se procede a presentar los resultados obtenidos en el estudio y se remarcen las conclusiones que se obtienen.

ABSTRACT

Water is a scarce natural resource that is essential to human life. As a result of quick human and economic development and the improper use done of it, water has undergone an alarming deterioration. For many years, large amounts of pollutants have been discharged into the environment without considering the possible consequences. It was not until the early nineteenth century that it began to acquire alarming proportions.

1,4-Dioxane is one of the biggest pollutants of water environments and is used as a stabilizer in chlorinated solvents and as well as for resins, oils and waxes, for agricultural and biochemical intermediates, as well as adhesives, sealants, cosmetics and pharmaceuticals among other uses.

The aim of this work focuses on the creation of a method for the detection and quantification of dioxanes in wastewater using NIR equipment (Near InfraRed Spectroscopy), a spectroscopic method using near-infrared region of the electromagnetic spectrum. Normally used for production control, we want to demonstrate that it is possible to use in environmental monitoring of certain pollutants.

Different manufacturing processes are compared to see what are the effects of using the equipment described above and proceeds to perform a method capable of detecting and quantifying 1,4-Dioxane in wastewater. Although it is not a primary objective, it is necessary to create a method of quantification by GC / MS.

Finally, we proceed to present the results obtained in the study and the conclusions drawn are remarked.

AGRADECIMIENTOS

Me gustaría agradecer a toda la gente que me ha ayudado en algún aspecto para que este trabajo haya podido acabarse. A Raquel Martínez por su apoyo incondicional, a David Parra de BASF, por sus conocimientos de la tecnología NIR, así como a Gisela Girón por su ayuda a nivel general y en cromatografía en particular.

Por otra parte, también me gustaría agradecer al equipo del CSIC (IDAEA) por su gran trato, al igual que por proporcionar las muestras de agua y a Silvia Díaz, por sus consejos y asesoramiento en el desarrollo del método de GC/MS

ÍNDICE

LISTADO DE ACRÓNIMOS.....	I
LISTADO DE FIGURAS.....	III
LISTADO DE TABLAS.....	V
1. INTRODUCCIÓN.....	1
1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES.....	2
1.1.1. TIPOS DE CONTAMINANTES EMERGENTES.....	3
1.2. DIOXANO.....	5
2. OBJETIVOS.....	7
3. NIR: NEAR INFRARED SPECTROSCOPY.....	9
3.1. HISTORIA.....	9
3.2. FUNCIONAMIENTO.....	9
3.3. APLICACIÓN.....	10
3.4. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA.....	11
3.4.1. TEXAPON N70.....	11
3.4.2. MARANIL DBS/E.....	17
4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	23
4.1. MÉTODO CROMATOGRAFÍA DE GASES.....	23
4.1.1. PRETRATAMIENTO Y PROCEDIMIENTO FME.....	25
4.1.2. ANÁLISIS MEDIANTE GC/MS.....	27
4.2. MÉTODO NIR.....	28
5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	29
5.1. MÉTODO GC/MS.....	29
5.1.1. PATRONES DE CALIBRACIÓN.....	34
5.1.2. MUESTRAS SIN FORTIFICACIÓN.....	38
5.1.3. MUESTRAS FORTIFICADAS 2015.....	40
5.1.4. MUESTRAS FORTIFICADAS 2016.....	46
5.2. MÉTODO NIR.....	50
6. CONCLUSIONES.....	57
7. BIBLIOGRAFÍA.....	59

LISTADO DE ACRÓNIMOS

- **NIR: Near Infrared Spectroscopy**
- **CG/MS: Gas Chromatography /Mass Spectra**
- **EDAR: Estación Depuradora de Aguas Residuales**
- **PCB: Policlorobifenilo**

LISTADO DE FIGURAS

- **Figura 1.** Ciclo del agua. Fuente: Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Damià Barceló y María José López de Alda.
- **Figura 2.** 1,2-dioxano; 1,3-dioxano y 1,4-dioxano respectivamente. Fuente: Wikipedia.org
- **Figura 3.** Esquema de funcionamiento de un equipo NIR. Fuente: BASF
- **Figura 4.** Equipo NIR y sonda de medición online. Fuente: www.bruker.com
- **Figura 5.** Representación molecular del Laurilsulfato de sodio. Fuente: Wikipedia.org.
- **Figura 6.** Esquema de repartos de pesos sobre los impactos ambientales generados (Texapon N70). Fuente: Propia.
- **Figura 7.** Distribución de impactos ambientales Post NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.
- **Figura 8.** Distribución para los impactos ambientales más relevantes Post NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.
- **Figura 9.** Distribución de impactos ambientales Pre NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.
- **Figura 10.** Distribución para los impactos ambientales más relevantes Pre NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.
- **Figura 11.** Representación molecular del Dodecilmencenosulfonato de sodio. Fuente: Wikipedia.org
- **Figura 12.** Esquema de repartos de pesos sobre los impactos ambientales generados (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.
- **Figura 13.** Distribución de impactos ambientales Post NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.
- **Figura 14.** Distribución para los impactos ambientales más relevantes Post NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.
- **Figura 15.** Distribución de impactos ambientales Pre NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.
- **Figura 16.** Distribución para los impactos ambientales más relevantes Pre NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.
- **Figura 17.** Molécula de 1,4-Dioxano-d₈. Fuente: .wikipedia.org.
- **Figura 18.** Ubicación de la procedencia de las muestras de agua. Fuente: Google Maps.
- **Figura 19.** Recta de calibración. Fuente: Propia.
- **Figura 20.** Cromatogramas patrones de calibración. Fuente: Propia.
- **Figura 21.** Conjunto de cromatogramas patrón 5ppm. Fuente: Propia.
- **Figura 22.** Cromatogramas muestras B1 y B2. Fuente: Propia.
- **Figura 23.** Relación concentración dioxano real con fortificación en S.Carles 2015. Fuente: Propia.

- **Figura 24.** Cromatogramas muestras fortificadas 2015, S. Carles. Entrada (izquierda), Salida (derecha). Fuente: Propia
- **Figura 25.** Relación concentración dioxano real con fortificación en Amposta 2015. Fuente: Propia.
- **Figura 26.** Cromatogramas muestras 5A 2.2 y 5A 2.2-2Fuente: Propia.
- **Figura 27.** Relación concentración dioxano real con fortificación en S.Carles 2016. Fuente: Propia
- **Figura 28.** Relación concentración dioxano real con fortificación en Amposta 2016. Fuente: Propia.
- **Figura 29.** Relación valor real vs diferencia (arriba) Relación valor real vs predicción (abajo). Fuente: Propia.
- **Figura 30.** Relación valor real vs diferencia. Fuente: Propia.
- **Figura 31.** Relación valor real vs predicción. Fuente: Propia.
- **Figura 32.** Espectros utilizados en el método NIR. Fuente: Propia.
- **Figura 33.** Relación valor real vs diferencia (abajo) Relación valor real vs predicción (arriba). Todas las muestras. Fuente: Propia.
- **Figura 34.** Relación valor real vs diferencia (abajo) Relación valor real vs predicción (arriba). Todas la muestras final. Fuente: Propia.

LISTADO DE TABLAS

- **Tabla 1.** Consumos relativos para la producción de 1000 kg de Texapon N70. Fuente: BASF.
- **Tabla 2.** Datos de los impactos ambientales más relevantes (Texapon N70). Fuente: Propia.
- **Tabla 3.** Consumos relativos para la producción de 1000 kg de Maranil DBS/E. Fuente: BASF.
- **Tabla 4.** Datos de los impactos ambientales más relevantes (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.
- **Tabla 5.** Comparación de diferentes métodos de extracción y purificación de Dioxano. Fuente: “Rapid Analysis of 1,4-- Dioxane in Groundwater by Frozen Micro-Extraction with Gas Chromatography/Mass Spectrometry” by *Mengyan Li, Patrick Conlon, Stephanie Fiorenza, Rock J. Vitale, and Pedro J.J. Alvarez*
- **Tabla 6.** Tiempos de retención e iones analizados en la determinación de Dioxano. Fuente: Propia
- **Tabla 7.** Registro y nomenclatura de las muestras iniciales de agua. Fuente: Propia
- **Tabla 8.** Registro y nomenclatura de las muestras fortificadas 2015. Fuente: Propia
- **Tabla 9.** Registro y nomenclatura de las muestras fortificadas 2016. Fuente: Propia
- **Tabla 10.** Nomenclatura y concentraciones de los patrones. Fuente: Propia
- **Tabla 11.** Datos cromatográficos de los patrones. Fuente: Propia
- **Tabla 12.** Datos cromatográficos de las muestras sin fortificación. Fuente: Propia
- **Tabla 13.** Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2015. Sant Carles de la Rápita. Fuente: Propia
- **Tabla 14.** Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2015. Amposta. Fuente: Propia
- **Tabla 15.** Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2016. Sant Carles de la Rápita. Fuente: Propia
- **Tabla 16.** Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2016. Amposta. Fuente: Propia

1. INTRODUCCIÓN

El agua es un recurso natural escaso, indispensable para la vida humana que, como consecuencia del rápido desarrollo humano y económico y del uso inadecuado que se ha hecho de ella, ha sufrido un alarmante deterioro. Durante muchos años, grandes cantidades de sustancias contaminantes han sido vertidas al medio ambiente sin reparar en las posibles consecuencias. No fue hasta principios del siglo XIX que comenzó a adquirir proporciones alarmantes.

Las medidas legislativas que se han ido adoptando progresivamente para evitar la contaminación química del agua y los riesgos que se derivan de ella han contribuido a paliar parcialmente esta situación. La aparición de elementos contaminantes y tóxicos y la concentración en la que están presentes se puede explicar mediante el ciclo del agua (ver figura 1)

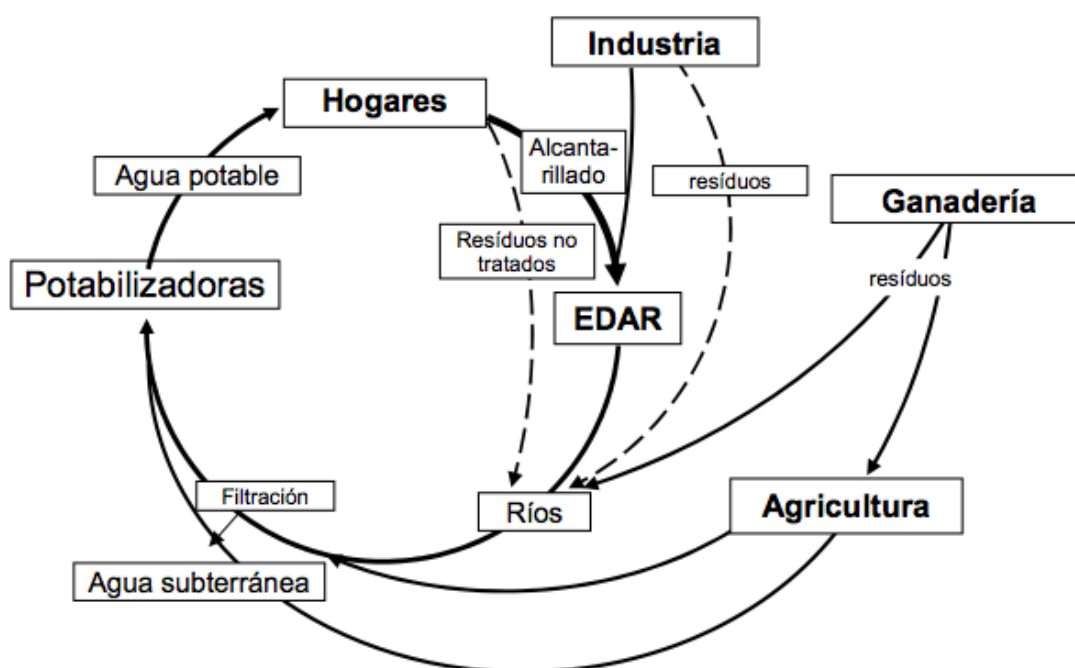


Figura 1. Ciclo del agua. Fuente: Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes. Damià Barceló y María José López de Alda.

De acuerdo con este ciclo, las principales vías de entrada de contaminantes en el medio ambiente acuático son las aguas residuales, entre las que se incluyen las urbanas, las industriales y las de origen agrícola y ganadero.

1.1. CONTAMINANTES EMERGENTES

Desde que se empezó a dar importancia a la contaminación de aguas, los estudios han ido siempre centrados hacia lo que se podrían llamar contaminantes clásicos, es decir, los más conocidos como los hidrocarburos aromáticos policíclicos, los policlorobifenilos (PCBs) o las dioxinas, ya que son tóxicos, persistentes y bioacumulables.

No ha sido hasta los últimos años que el desarrollo de nuevos y más sensibles métodos de análisis, ha permitido detectar la presencia de otros contaminantes, potencialmente peligrosos, denominados emergentes.

Como contaminante emergente, se entiende todo contaminante previamente desconocido o no reconocido como tal, cuya presencia en el medio ambiente no es necesariamente nueva, pero sí, la preocupación por las posibles consecuencias de la misma.

En la mayoría de los casos su eliminación en las estaciones depuradoras de agua residual convencionales no es completa o es nula directamente ya que, estas instalaciones no están diseñadas con el objetivo de eliminar este tipo de contaminación. Una característica de estos grupos de contaminantes es que no necesitan persistir en el ambiente para causar efectos negativos, puesto que sus altas tasas de transformación, en el caso que puedan degradarse, se compensan por su introducción continua en el medio.

Para la mayoría de estos contaminantes emergentes, la incidencia, la contribución de riesgo y los datos ecotoxicológicos no están disponibles, así que es difícil predecir qué efectos de salud pueden tener en seres humanos y organismos acuáticos.

1.1.1. Tipos de contaminantes emergentes

Entre los contaminantes emergentes en el agua cabe destacar fármacos, compuestos perfluorados, hormonas, drogas de abuso y productos de cuidado e higiene personal, así como también recientemente los nanomateriales.

Algunos de ellos han sido incluidos en la lista de sustancias prioritarias en el agua. Éste es el caso de los retardantes de llama difenil éteres polibromados, las parafinas cloradas y los detergentes de tipo alquilfenol etoxilados y sus derivados.

Estos últimos son una clase de surfactantes extensamente usados, ya que debido a su estructura son solubles en agua y ayudan a dispersar la grasa de las superficies. Aproximadamente en el mundo, se producen unas 500.000 toneladas anualmente y el 60 % se descarga en medio acuático. Estas sustancias al degradarse, generan cadenas más cortas pero más persistentes, agravando sus efectos en el medio ambiente.

Entre los contaminantes emergentes, los que necesitan mayor atención, debido a la escasez de datos ambientales y ecotoxicológicos se encuentran:

➤ Retardantes de llama bromados

Se emplean en una gran variedad de productos comerciales, tales como muebles, plásticos, tejidos, pinturas, aparatos electrónicos, etc. La preocupación por estos compuestos radica básicamente en su gran ubicuidad, ya que se han encontrado en un amplio abanico de muestras y en áreas alejadas de las zonas de mayor producción y uso.

➤ Cloroalcanos

Se emplean como aditivos en fluidos de corte y lubricantes usados en carpintería metálica y en la industria automovilística como plastificantes en materiales de PVC, en pinturas, adhesivos, etc. Estas sustancias han sido calificadas como muy tóxicas para organismos acuáticos, además de ser persistentes y presentar bioacumulación.

➤ Pesticidas polares

La preocupación en torno a estos compuestos se centra en sus productos de degradación, ya que se ha visto que pueden ser más ubicuos y tóxicos que los compuestos a partir de los cuales se generan.

➤ Compuestos perfluorados

Los detergentes perfluorados son un claro ejemplo de compuestos de uso industrial que han sido utilizados durante décadas y que ahora se descubren como contaminantes muy peligrosos y ampliamente distribuidos en el medio ambiente.

➤ Fármacos

De todos los contaminantes emergentes, los que probablemente suscitan mayor preocupación son los fármacos, en particular, los antibióticos. Las consecuencias de su presencia en el medio ambiente no están aún claras, pero en otros casos el riesgo es evidente como en el caso del diclofenaco.

➤ Drogas de abuso

El estudio de las drogas de abuso tiene un doble objetivo, por un lado, determinar la presencia, el destino y los posibles efectos de las drogas más consumidas y sus principales metabolitos en el medio acuático y, por otro, estimar a partir de los datos ambientales obtenidos el consumo de drogas en las áreas investigadas. Esto es especialmente importante en un país como España, ya que es el segundo consumidor de cocaína a nivel mundial.

1.2. DIOXANO

En esta investigación se pretende centrar la atención en uno de los contaminantes emergentes anteriormente citados, el dioxano. El dioxano presenta tres formas isoméricas, como el 1,2- dioxano o el 1,3-dioxano aunque estas son las menos frecuentes y la más común es el 1,4-dioxano.

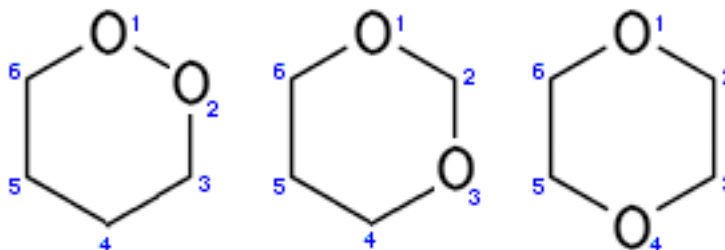


Figura 2. 1,2-dioxano; 1,3-dioxano y 1,4-dioxano respectivamente. Fuente: Wikipedia.org.

El 1,4-dioxano es uno de los mayores contaminantes de medios acuáticos y se utiliza como estabilizador en disolventes clorados y como disolvente de resinas, aceites y ceras, para sustancias intermedias agrícolas y bioquímicas, así como adhesivos, sellantes, cosméticos y productos farmacéuticos entre otros usos.

Aún y sus diferentes usos, uno de los canales por los que llega en gran cantidad al medio ambiente es a través de los productos de cuidado e higiene personal así como detergentes, ya que el dioxano es un subproducto de su fabricación que no se puede impedir. Éste se forma a partir de etileno, convirtiéndolo en óxido de etileno que posteriormente y mediante hidrólisis genera etilenglicol.

En los últimos tiempos, se ha detectado tanto en aguas superficiales así como en aguas subterráneas en cantidades que oscilan sobre los 100 µg/L (ppb). Además de su enorme uso, ya sea directa o indirectamente, la creciente concentración de dioxano en agua se debe a que tiene una gran solubilidad en ésta y que es bastante persistente en el medio ambiente, no eliminándose en las depuradoras de aguas residuales. Se ha podido comprobar como una exposición prolongada a este compuesto es causante de tumores, sobretodo de hígado, así como afectar al sistema nervioso y en grandes cantidades causar la muerte.

Aunque existen métodos para su eliminación como tratamientos con ozono y mediante la utilización de microorganismos específicos, estos, o son muy caros o aún están estudiándose. Es por eso, que es necesario desarrollar métodos que nos permitan detectar, cuantificar y controlar la concentración de dioxanos en los medios acuáticos.

2. OBJETIVOS

El objetivo de este trabajo se centra en la creación de un método para la detección y cuantificación de dioxanos en aguas residuales mediante la utilización de equipos NIR (Near InfraRed Spectroscopy).

Aunque no es el objetivo principal, también es necesario crear un método de cromatografía de gases para la determinación de dioxano presente en las muestras de agua, así como una metodología para su extracción.

3. NIR: NEAR INFRARED SPECTROSCOPY

La espectroscopia de infrarrojo cercano, NIRS, que corresponde a las siglas en inglés Near-Infrared Spectroscopy, es un método espectroscópico que utiliza la región del infrarrojo cercano del espectro electromagnético.

3.1. HISTORIA

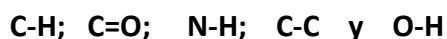
El descubrimiento de la energía en el infrarrojo cercano se atribuye a William Herschel en el siglo XIX, pero la primera aplicación industrial se inició en la década de 1950. En las primeras aplicaciones, NIR fue utilizado sólo como una unidad complementaria a otros dispositivos ópticos que utilizaban otras longitudes de onda como la radiación ultravioleta (UV), visible (VIS) o espectrómetros de infrarrojo medio (MIR).

En la década de 1980, se pudo utilizar una sola unidad que se centró más en el análisis químico. Con la introducción de la fibra óptica a mediados de la misma década, así como a la introducción a principios de 1990 de detectores monocromáticos, la tecnología NIR se convirtió en una herramienta más poderosa para la investigación científica.

Este método óptico se puede utilizar en numerosos campos de la ciencia incluyendo la física, la fisiología o medicina entre otros.

3.2. FUNCIONAMIENTO

La tecnología NIR se basa en vibraciones armónicas y de combinación molecular. Los enlaces implicados mayoritariamente son:



El espectro obtenido son las bandas de absorción producidas por estos enlaces. Por lo general, la capacidad de absorción en la región del IR cercano es típicamente muy pequeña y aunque no es una técnica particularmente sensible, puede ser muy útil en el sondeo de material a granel con poca o ninguna preparación de la muestra.

Se generan espectros complejos, que pueden ser difíciles de asignar a funciones específicas referidas a los compuestos químicos que se analizan. Con este fin, se utilizan técnicas de calibración multivariable para poder extraer la información deseada.

3.3. APLICACIÓN

La mayor ventaja de la utilización de esta técnica a nivel industrial es la inmediatez en la obtención de resultados comparándolo con otras técnicas. Se obtienen resultados online en tan sólo 30 segundos mientras que para medidas offline estos se sitúan en 2 minutos.

La instrumentación de un equipo NIR consta de una fuente láser (de HeNe en los equipos del site), un detector (Te-InGaAs) y un elemento dispersor (red de difracción o prisma). Los equipos NIR del site son FT-NIR, lo cual significa que consta de un interferómetro como elemento dispersor, que mejora las medidas y la calidad del espectro obtenido.

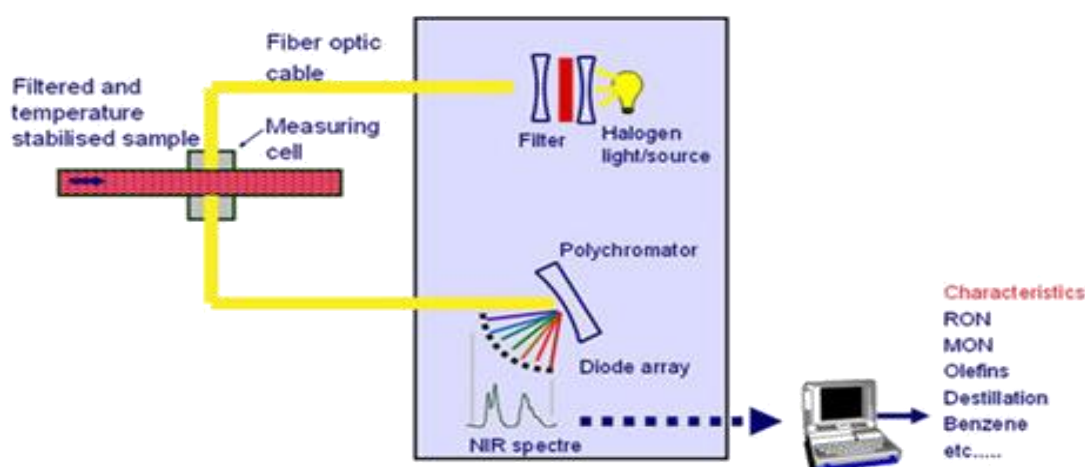


Figura 3. Esquema de funcionamiento de un equipo NIR. Fuente: BASF

Las medidas offline se realizan mediante un bloque para capilares, usando capilares de vidrio de 2 milímetros de diámetro, mientras que las medidas online se realizan mediante sondas puestas directamente en el circuito de fabricación. Estas medidas, tanto las online como las offline, se gestionan mediante una interfaz desarrollada por BASF. Por otro lado, encontramos los métodos de calibración que se desarrollan mediante el programa OPUS, distinguiendo métodos de cuantificación para productos de proceso o finales y métodos de identificación para las materias primas.



Figura 4. Equipo NIR y sonda de medición online. Fuente: www.bruker.com

El factor decisivo para la implantación de técnicas NIR, es el hecho de reducir una hora de media cada caldera. Teniendo en cuenta que el tiempo medio para la producción de una caldera es de 5,3 horas, se trata de una mejora considerable, además de reducir la cantidad de muestras que es necesario analizar con tal de ajustar el producto a las especificaciones requeridas por el cliente.

3.4. ANÁLISIS DE CICLO DE VIDA

Una vez vista la teoría del funcionamiento y las aplicaciones de la tecnología NIR, se presentarán un par de casos para demostrar su potencial en el control medioambiental, mientras es utilizado para optimizar la producción en la industria. Para ello, se realizará un análisis de ciclo de vida referido sólo a los reactivos utilizados en la fabricación de los productos, antes y después de la utilización de equipos NIR, mediante el programa SimaPRO.

3.4.1. Texapon N70

El Texapon N70 es el nombre comercial que BASF proporciona al Laurilsulfato de sodio, un tensoactivo aniónico, empleado en diversos productos de higiene personal, como pasta de dientes, champú y jabones de baño.

Se produce por sulfatación de un ácido graso C12-C14 con 2 moles de óxido de etileno, seguida de una neutralización con carbonato sódico y como todos los detergentes tensoactivos, retira aceites y grasas.



Figura 5. Representación molecular del Laurilsulfato de sodio. Fuente: Wikipedia.org.

A continuación se presenta una tabla con los consumos aproximados de reactivos para la producción relativa de 1000 kg de Texapon N70 antes y después de utilización de un equipo NIR para controlar los parámetros de producción.

Texapon N70		
Reactivo	Kg PRE NIR	Kg POST NIR
Hidróxido sódico 50%	200	160
Ácido cítrico 50%	0,15	0,1
Azufre líquido	80	65
Dehydol LS 2 HN(Ácido graso C12-C14)	625	518
Bisulfito sódico 33%	2	1,5
Agua desionizada	265	218
Agua oxigenada 35%	3	2,5
Hidróxido sódico 30%	2,5	1,8
Carbonato sódico	7,5	6
Sulfato de sodio anhidro	2,5	2

Tabla 1. Consumos relativos para la producción de 1000 kg de Texapon N70. Fuente: BASF.

Como se puede observar en la tabla 1, los consumos de reactivos antes de la instalación del equipo NIR son más elevados, aproximadamente un 20%. Se consigue el mismo producto con las mismas especificaciones en ambos casos, la diferencia radica en la cantidad de tiempo que se emplea para ello, ya que los reactores tienen una capacidad determinada. El hecho de no tener las especificaciones del producto como se desea, implica tanto un gasto de tiempo como de materias primas para recircular y

reajustar el producto, de ahí las diferencias en los consumos. Cabe decir, que además de los consumos de reactivos, se debería tener en cuenta la energía utilizada en el proceso de fabricación, aunque en estos ejemplos no se va a considerar como se ha comentado anteriormente en la introducción del apartado 3.4.

Para la realización de los análisis de ciclo de vida se han creado en SimaPRO procesos de fabricación en los que sólo intervienen la cantidad de reactivos, utilizando los datos mostrados en la tabla 1. De esta manera se quiere saber qué impactos ambientales genera la producción de 1000 kg de este producto y los efectos que tiene sobre estos la utilización de equipos NIR.

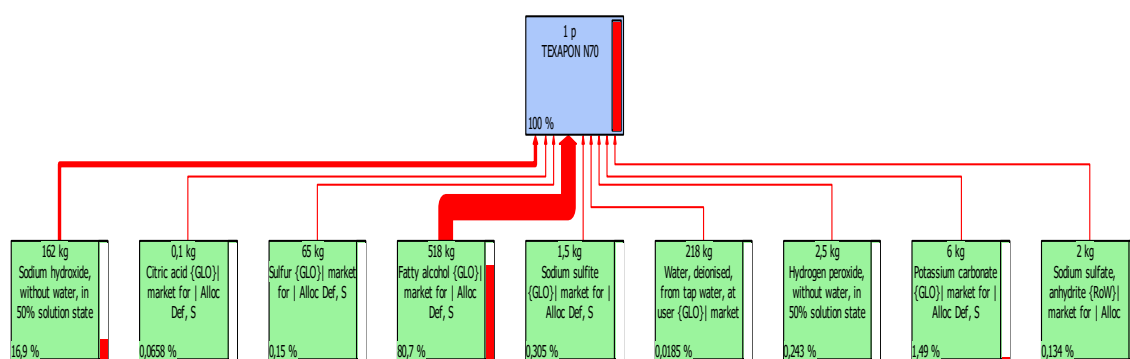


Figura 6. Esquema de repartos de pesos sobre los impactos ambientales generados (Texapon N70).
Fuente: Propia.

Observando la figura 6, se puede apreciar que gran parte del impacto ambiental es causado por el ácido graso (alrededor de un 81%), siendo el reactivo presente en mayor cantidad, seguido por el hidróxido sódico.

En los dos supuestos, pre y post NIR, estos valores se mantienen, ya que la proporción sigue siendo prácticamente la misma en los dos casos. Debido a la similitud entre las dos opciones, no se presenta el esquema de reparto de pesos sobre los impactos ambientales generados.

Utilizando el método CML-IA Baseline v3.02, uno de los muchos a escoger dentro del programa SimaPRO, se consiguen obtener valores para diferentes indicadores

ambientales, en funci3n de la cantidad de reactivos utilizados y del peso que estos representan en el total del producto.

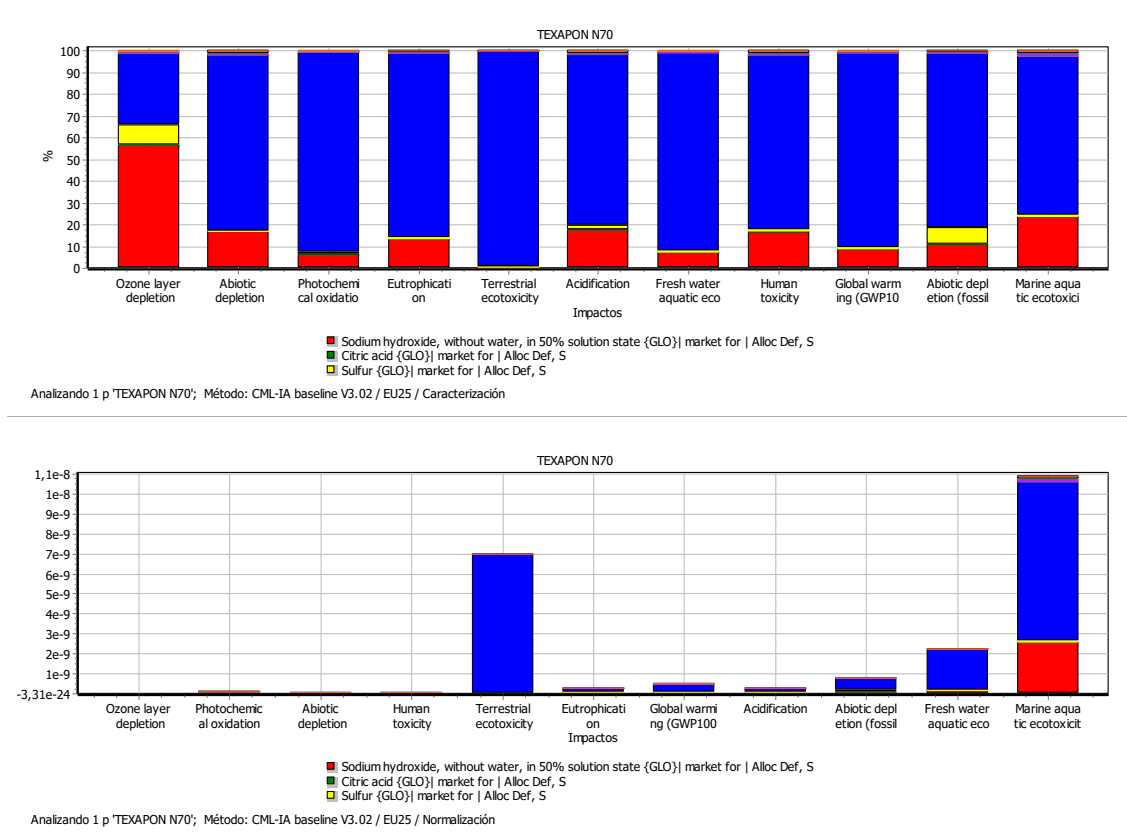


Figura 7. Distribuci3n de impactos ambientales Post NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.

En la parte superior de la figura 7 se representa la caracterizaci3n de cada uno de los impactos ambientales incluidos en el m3todo CML, pudiendo comprobar qu3 reactivo es el causante mayoritario de ellos. Mientras que en la parte inferior se representa cu3les son los impactos ambientales m3s destacados que tiene el producto.

En el caso del Texapon N70 se han escogido los cuatro impactos ambientales m3s relevantes en funci3n de su importancia: calentamiento global, ecotoxicidad de agua marina, ecotoxicidad de agua potable y ecotoxicidad terrestre. Tanto la caracterizaci3n de cada uno de ellos como su correspondiente peso se representan en la figura 8.

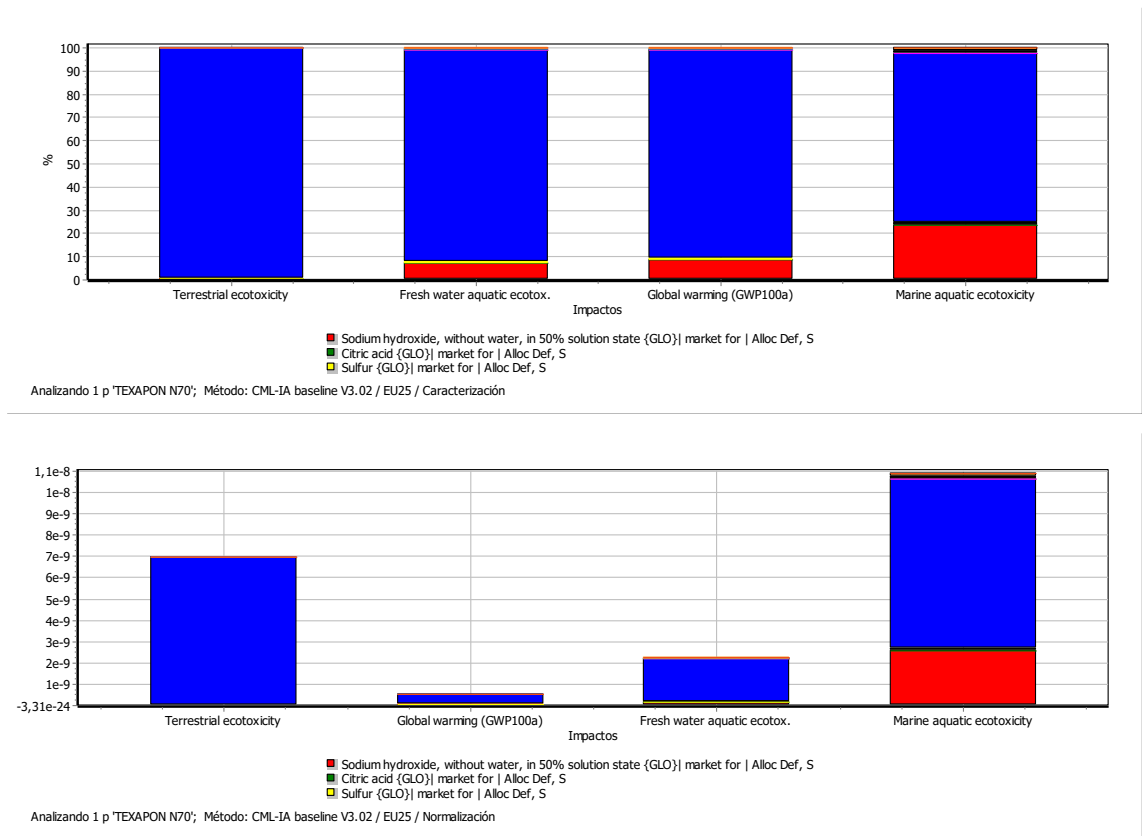
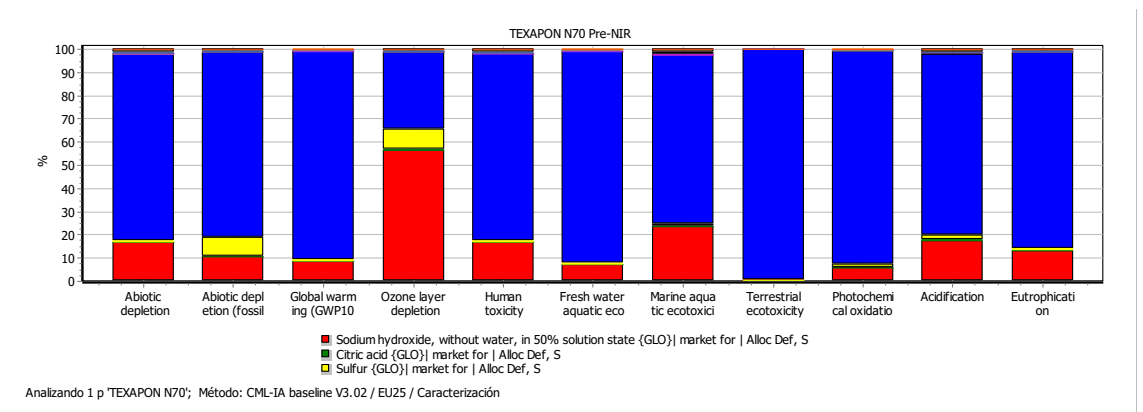


Figura 8. Distribución para los impactos ambientales más relevantes Post NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.

El mismo procedimiento se ha realizado para las cantidades descritas antes de la utilización del equipo NIR. Se han escogido los mismos indicadores ambientales y los resultados se presentan en las siguientes figuras.



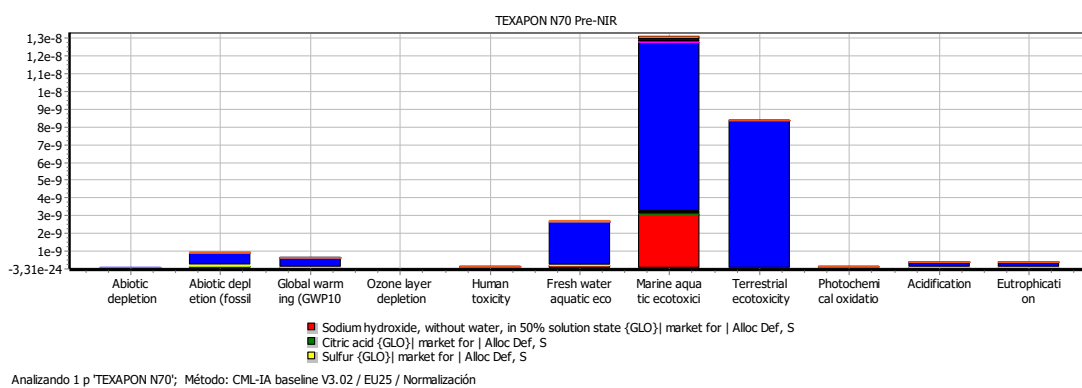


Figura 9. Distribución de impactos ambientales Pre NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.

La distribución de los impactos ambientales y el orden de relevancia coinciden en los dos casos, siendo la única diferencia el valor absoluto que se obtiene de hacer el análisis. Esto es debido a la cantidad de reactivos que se utilizan en uno y otro caso.

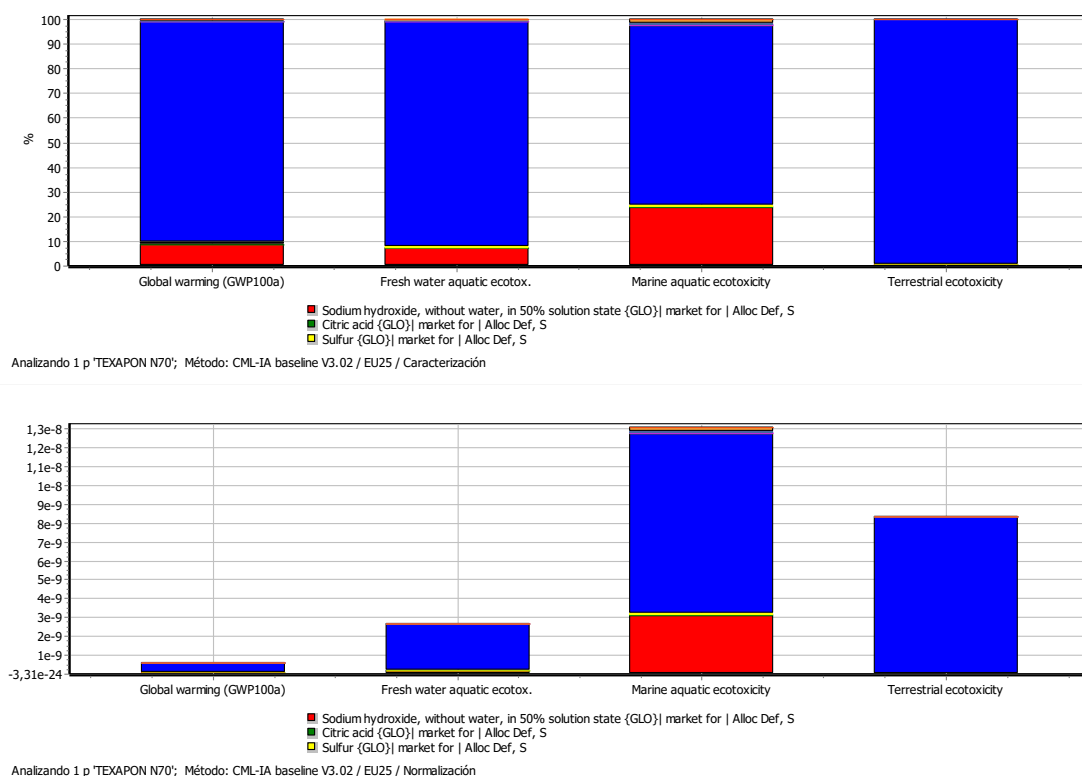


Figura 10. Distribución para los impactos ambientales más relevantes Pre NIR (Texapon N70). Fuente: Propia.

Texapon N70			
Impacto ambiental	PRE NIR	POST NIR	Diferencia (%)
Calentamiento global (kg CO ₂ eq)	3030	2530	19,76
Ecotoxicidad agua marina (kg 1,4-DB eq)	1520000	1270000	19,69
Ecotoxicidad agua potable (kg 1,4-DB eq)	1390	1160	19,83
Ecotoxicidad terrestre (kg 1,4-DB eq)	405	338	19,82

Tabla 2. Datos de los impactos ambientales más relevantes (Texapon N70). Fuente: Propia.

De los datos de la tabla 2, se puede concluir que la utilización de equipos NIR en el control de producción es también beneficiosa para el medio ambiente de forma indirecta, ya que permite reducir la cantidad de reactivos utilizados y sus efectos negativos. Para este producto un mayor control se traduce en un 20 % menos de potencial de calentamiento global, al igual que para los demás indicadores.

3.4.2. Maranil DBS/E

Maranil DBS/E es el nombre comercial que BASF proporciona al Dodecilbencenosulfonato de sodio, un tensoactivo aniónico, empleado en gran cantidad en productos detergentes para ropa.

Se produce por sulfatación del dodecilbenceno, seguida de una neutralización con hidróxido sódico formando un alquilbencenosulfonato lineal, representando en la figura 11.

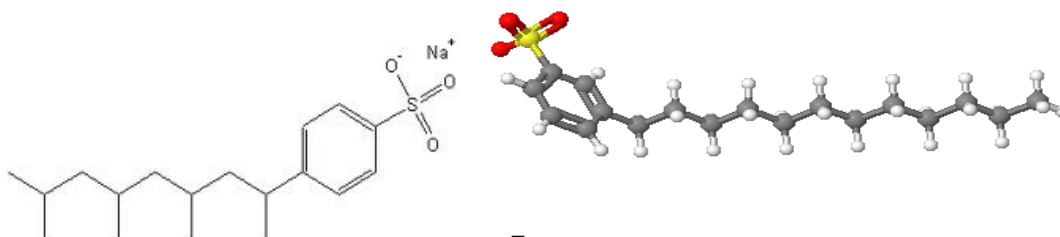


Figura 11. Representación molecular del Dodecilbencenosulfonato de sodio. Fuente: Wikipedia.org

A continuación se presenta una tabla con los consumos aproximados de reactivos para la producción relativa de 1000 kg de maranil DBS/E antes y después de utilización de un equipo NIR para controlar los parámetros de producción.

Maranil DBS/E		
Reactivo	Kg PRE NIR	Kg POST NIR
Hidróxido sódico 50%	18	15
Azufre líquido	130	110
Agua desionizada	15	10
Dodecilbenceno	875	730

Tabla 3. Consumos relativos para la producción de 1000 kg de Maranil DBS/E. Fuente: BASF.

A partir de estos datos se observa que los comportamientos son parecidos a los descritos en el Texapon N70, reducción de los reactivos utilizados y por lo tanto, reducción en los impactos ambientales como se podrá ver en las figuras siguientes.

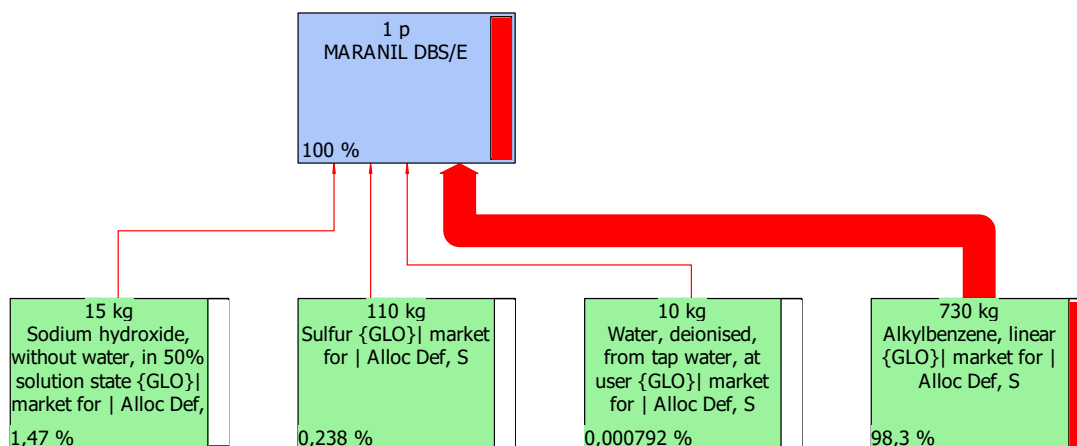


Figura 12. Esquema de repartos de pesos sobre los impactos ambientales generados (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.

A diferencia de lo ocurrido con el Texapon N70, el Maranil tiene menor cantidad de reactivos, pero aun así, hay uno de ellos que carga casi con la totalidad del peso de los impactos ambientales (98,3%). Como en el caso anterior, también corresponde con el reactivo más utilizado para la fabricación del producto.

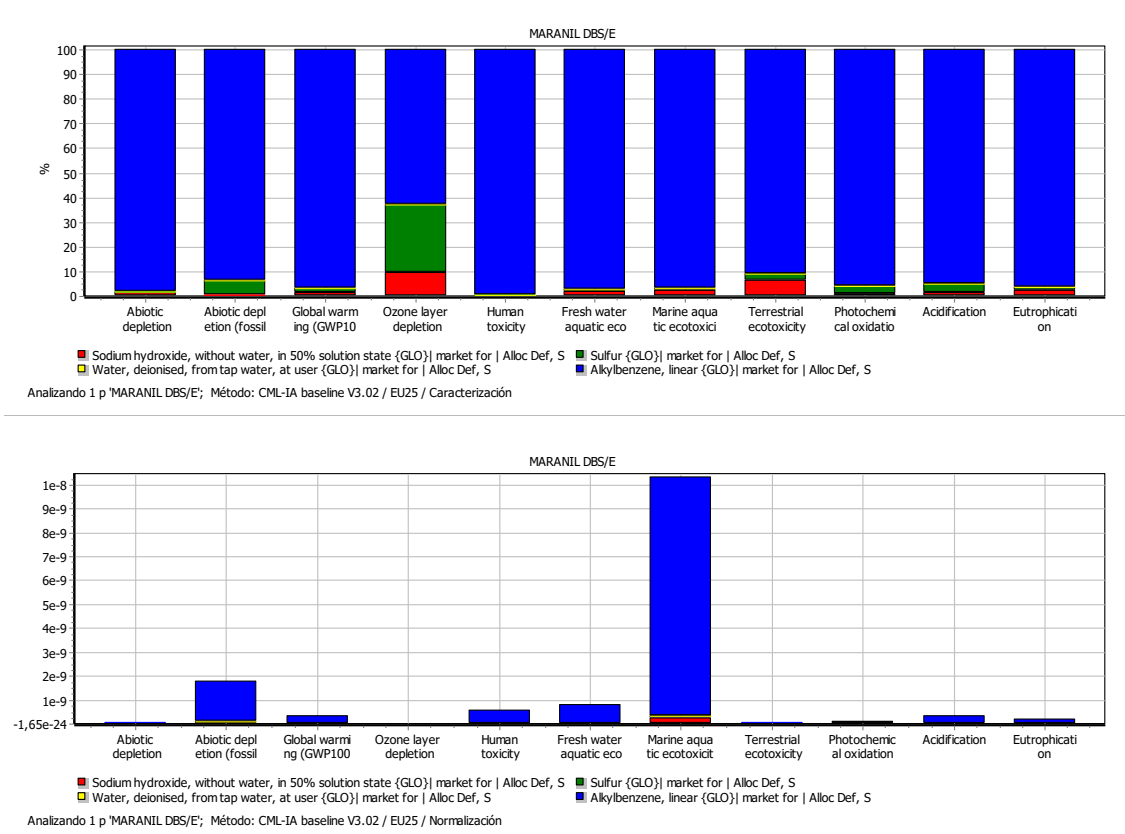


Figura 13. Distribución de impactos ambientales Post NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.

El dodecilbenceno es el reactivo que más aporta en todas las categorías de impacto, al igual que lo hacía el Dehydol en el análisis del Laurilsulfato. Para este caso, las cuatro categorías que se han querido remarcar son las mismas, a excepción de la ecotoxicidad terrestre que se ha cambiado por la toxicidad humana, ya que en este caso, la primera no era relevante.

Otra característica que comparten los dos productos es el gran impacto ambiental que producen en aguas marinas, debido a su solubilidad en agua y por ser productos de una extensa utilización en todo tipo de detergentes y productos de cuidado personal, incluyendo cosméticos.

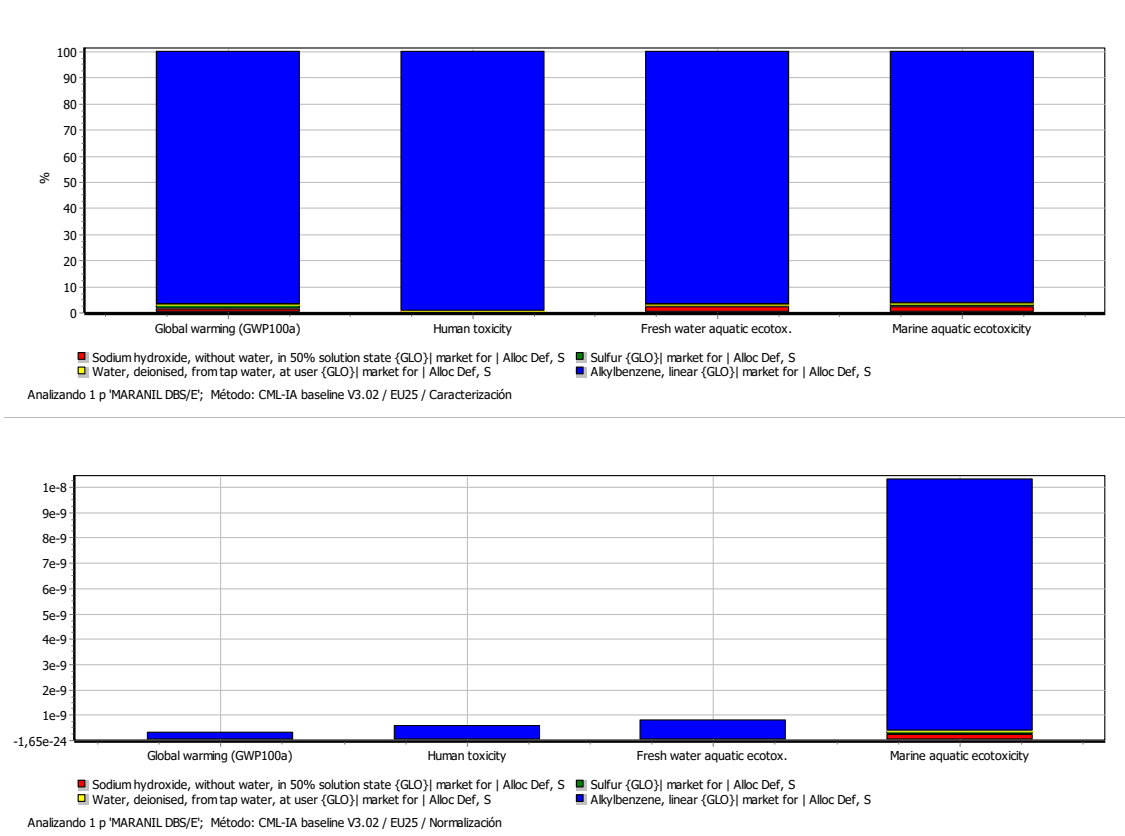
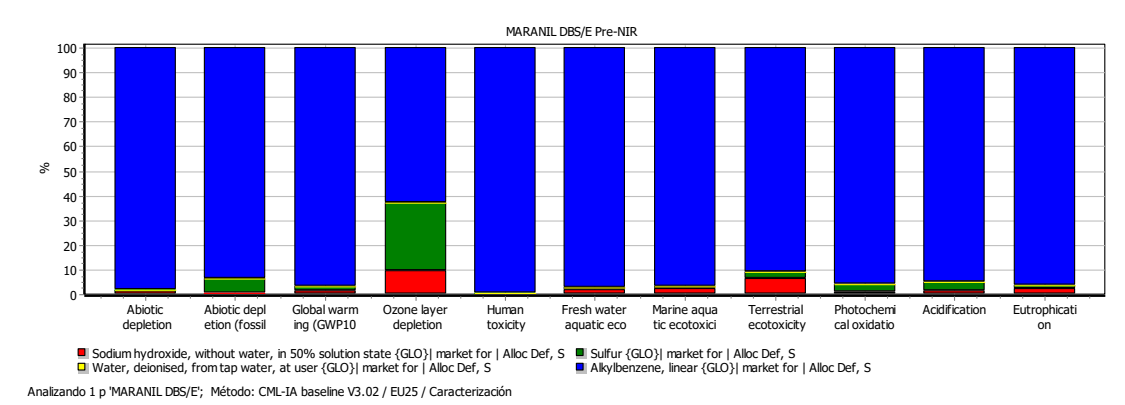


Figura 14. Distribución para los impactos ambientales más relevantes Post NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.

Los resultados del análisis de ciclo de vida para el Maranil DBS/E antes de la utilización de equipos NIR presentan los siguientes resultados.



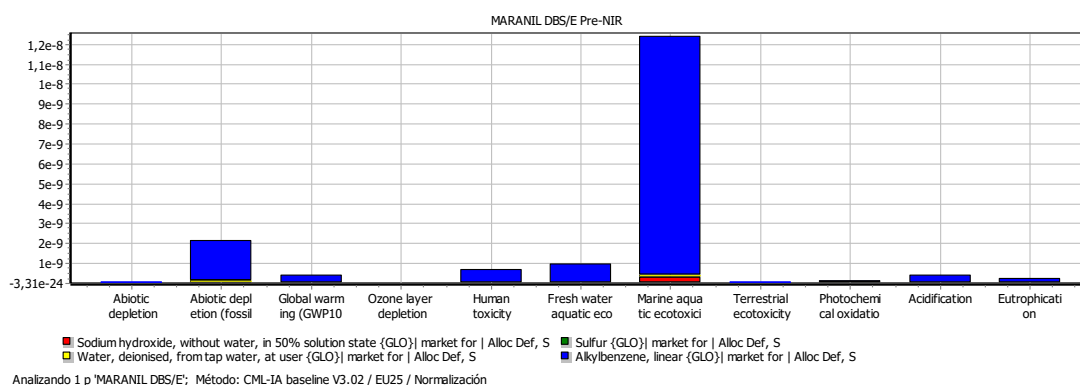


Figura 15. Distribución de impactos ambientales Pre NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.

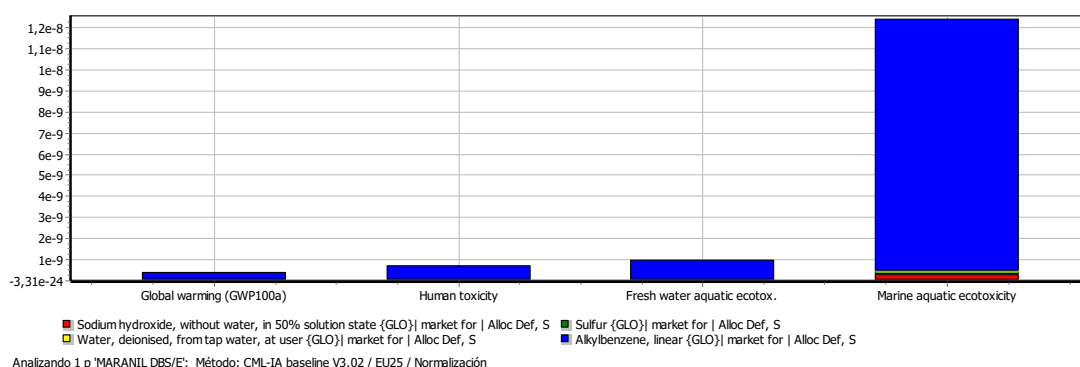
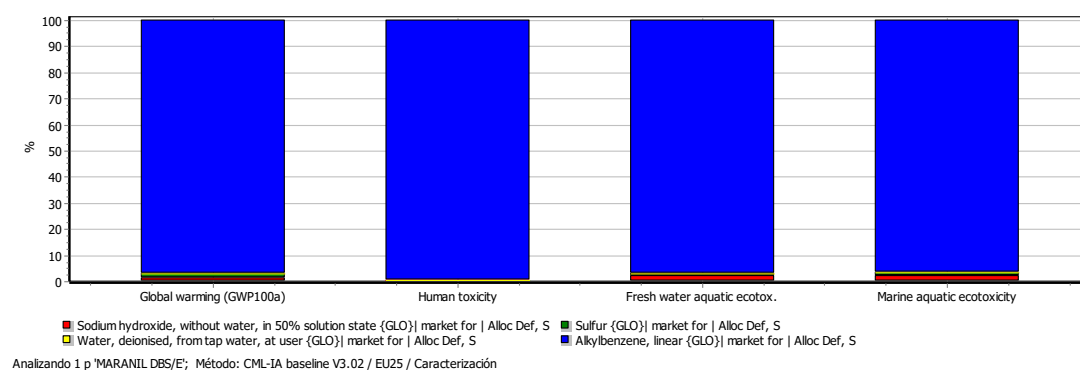


Figura 16. Distribución para los impactos ambientales más relevantes Pre NIR (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.

Igual que ocurría antes, los resultados son muy parecidos en distribución de impacto, mientras que en valor absoluto, los datos pre NIR son más elevados.

En la tabla 4 se recogen los valores relativos a los impactos ambientales más relevantes, junto con la diferencia obtenida entre los dos casos expuestos.

Maranil DBS/E			
Impacto ambiental	PRE NIR	POST NIR	Diferencia (%)
Calentamiento global (kg CO2 eq)	1890	1570	20,38
Ecotoxicidad agua marina (kg 1,4-DB eq)	1440000	1200000	20,00
Ecotoxicidad agua potable (kg 1,4-DB eq)	490	408	20,10
Toxicidad humana (kg 1,4-DB eq)	5370	4480	19,87

Tabla 4. Datos de los impactos ambientales más relevantes (Maranil DBS/E). Fuente: Propia.

Se reafirma con este segundo producto que la implantación de equipos NIR, además de ayudar y mejorar la producción de las fábricas, contribuye de forma indirecta a una reducción de los impactos ambientales asociados a la actividad.

Es por eso, que el objetivo principal de este trabajo es realizar un método de detección y cuantificación de dioxano en aguas residuales. Con esto lo que se pretende es dar paso a la utilización de estos equipos de una forma más activa y extensa en el control de vertidos al medio ambiente y no sólo que actúe de forma indirecta como hasta el momento.

4. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

En este apartado se explica el procedimiento experimental que se ha seguido para desarrollar el método NIR, centrado en la detección y cuantificación de dioxanos en aguas residuales.

Por un lado está el procedimiento utilizado para el método NIR, el cual necesita muestras de agua con valores conocidos de dioxano y por otro, aunque no como finalidad de este trabajo, es necesario crear o utilizar un método que permita la cuantificación de dioxano para que posteriormente se puedan introducir esos datos en el espectrómetro NIR. Con este fin y tras la comparación de diversos métodos de detección y cuantificación, se ha procedido a desarrollar un método para cromatografía de gases.

4.1. MÉTODO CROMATOGRAFÍA DE GASES

El análisis de dioxano en matrices acuosas en concentraciones de hasta partes por billón es realmente complejo debido a la alta miscibilidad de éste con el agua. Existen diferentes alternativas para su análisis, recogidas en la tabla 5.

Métodos de Extracción y Purificación de Dioxano				
Método Analítico	Tamaño Muestra (mL)	Recuperación (%)	Eficiencia de Extracción (%)	Límite de Detección (µg/L)
DAI	0.05	≈100	100	2000
P&T	5-25	60-90	<1	10
SPME	1-10	90-110	NA	1
SPE	50-1000	90-110	18-94	<1
HS-SPDE	0.5-1	NA	NA	0.8
LLE	100-1000	80-110	40-55	1
FME	0.2	93-117	60-75	1.6

Tabla 5. Comparación de diferentes métodos de extracción y purificación de Dioxano. Fuente: "Rapid Analysis of 1,4-Dioxane in Groundwater by Frozen Micro-Extraction with Gas Chromatography/Mass Spectrometry" by Mengyan Li, Patrick Conlon, Stephanie Fiorenza, Rock J. Vitale, and Pedro J.J. Alvarez

La inyección acuosa directa (DAI) seguida por un análisis con un cromatógrafo de gases, equipado con un detector de ionización de llama (FID) se ha utilizado comúnmente para la detección del dioxano. El problema que tiene este método es su alto límite de detección, ya que muestras por debajo de 2 ppm no son bien analizadas. En nuestro caso, teniendo en cuenta que las concentraciones de dioxano en aguas residuales se encuentran en el rango de las partes por billón, no nos sirve.

EL método de Purge&Trap (P&T), se utiliza para concentrar compuestos volátiles, para su posterior análisis con un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas (GC/MS). Debido a la gran miscibilidad del dioxano con el agua, la eficiencia de la purga es muy pobre y por lo tanto, hace de este método no válido para nuestros propósitos.

La Micro Extracción en Fase Sólida (SPME) así como la Extracción en Fase Sólida (SPE) son métodos que funcionan muy bien pero que se descartan debido al equipo altamente especializado que se necesita y que por norma general no se encuentra en la mayoría de laboratorios de análisis. Lo mismo ocurre con la Extracción Dinámica en Fase Sólida con Head Space (HS-SPDE).

Por otro lado está la extracción líquido-líquido, en este caso descartada por el gran volumen de muestra y de solventes necesarios para realizar el análisis, al igual que la gran cantidad de residuos que se generan.

El método escogido finalmente para la cuantificación de dioxano es la Micro Extracción por Congelación (FME), siglas correspondientes a su nombre en inglés. Es un método con un límite de detección bajo, que no utiliza equipo especializado, únicamente un GC/MS. Requiere muy poca cantidad de muestra, además de utilizar muy pocos reactivos en la preparación de la muestra y por lo tanto, se generan pocos residuos, haciendo de este método el óptimo para el propósito del trabajo.

4.1.1. Pretratamiento y procedimiento FME

Antes de poder analizar el contenido de dioxano de las muestras de agua mediante el cromatógrafo de gases, éstas, tienen que someterse a un pretratamiento. En él, siguiendo la metodología explicada en el artículo *“Rapid Analysis of 1,4-Dioxane in Groundwater by Frozen Micro-Extraction with Gas Chromatography/Mass Spectrometry”* by Mengyan Li, Patrick Conlon, Stephanie Fiorenza, Rock J. Vitale, and Pedro J.J. Alvarez, se consigue extraer el dioxano de la fase acuosa, medio en el que hay más compuestos, a una fase orgánica en el que se encuentra de forma aislada prácticamente.

Previamente a tratar las muestras, se preparan patrones con concentraciones conocidas de 1,4-Dioxano en una matriz de diclorometano, ya que posteriormente, las muestras presentarán los mismos rangos de concentraciones de dioxano. Para ello, se utiliza un matraz de 50 mL, en el que se añade el patrón del 1,4-Dioxano con la concentración deseada. También se añade el 1,4-Dioxano- d_8 (Figura 17), mismo compuesto pero deuterado, es decir, sustituye átomos de hidrógeno por átomos de deuterio, y que es utilizado como patrón interno para el cálculo de las concentraciones de las muestras. El compuesto deuterado se añade con la misma concentración en todos los patrones, de esta manera, la concentración final de este compuesto siempre es de 1 ppm.

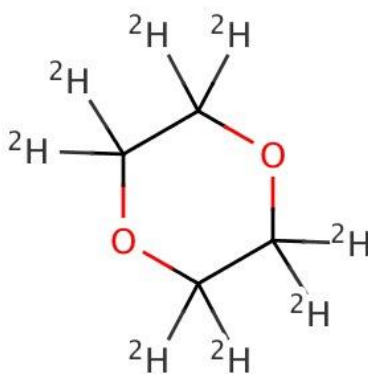


Figura 17. Molécula de 1,4-Dioxano- d_8 . Fuente: Wikipedia.org.

Además de los patrones, utilizados para realizar la recta de calibración del cromatógrafo, se preparan spikes con diferentes concentraciones de dioxano para dopar las diferentes muestras de agua residual. Como en los patrones, también se añade el compuesto deuterado. Los spikes son preparados en matraces de 50 mL y en lugar de utilizar diclorometano como disolvente se utiliza metano.

El procedimiento FME para la preparación y extracción de dioxano sigue los siguientes pasos:

- Alrededor de 0.3 mL de la muestra de agua residual son recogidos con una jeringa de 1 mL y filtrados a través de un filtro de Nylon de 0.2 μm , con el objetivo de eliminar el material en suspensión, además de bacterias.
- Una alícuota de 200 μL del agua filtrada se transfiere mediante una micro jeringa de 500 μL a un vial de 1.5 mL.
- Se añade 1 μL de la solución preparada (spikes de diferente concentración) con una micro jeringa de 10 μL . Las soluciones contienen tanto el 1,4-Dioxano, como el 1,4-Dioxano-d8, utilizado como patrón interno y en la misma concentración en cada una de las muestras.
- Se incorporan 200 μL de diclorometano en el vial, que una vez tapado es agitado vigorosamente durante 30 segundos. Esto provoca que el dioxano se extraiga de la fase acuosa y se quede disuelto en el diclorometano.
- Los viales preparados son entonces colocados en el congelador a una temperatura de -20°C durante mínimo una hora para que la fase acuosa se congele. El diclorometano no congela a esa temperatura.

- La fase líquida (diclorometano con el dioxano,) se traspasa a otro vial, que de nuevo es introducido en el congelador hasta su utilización en el cromatógrafo de gases.

4.1.2. Análisis mediante GC/MS

En el análisis, mediante un cromatógrafo de gases acoplado a un espectrómetro de masas, de las muestras para determinar la cantidad de dioxano que contenían, se ha utilizado un cromatógrafo de gases Agilent modelo 7890 acoplado con un espectrómetro de masas de triple cuadrupolo de la misma marca. La columna utilizada es una columna DB-5 (30m de longitud x 0.25mm de diámetro interno), modelo bastante básico para la separación de compuestos polares de apolares.

Las condiciones del cromatógrafo eran iguales que las descritas en el artículo anteriormente citado, cambiando el tipo de columna y las temperaturas a las que se ha trabajado. La temperatura inicial se ha establecido en 30°C durante 5 minutos para volatilizar únicamente el dioxano. Posteriormente, se ha aplicado una rampa de temperatura de 20°C/min hasta alcanzar los 310°C, manteniendo después estas condiciones durante 5 minutos más, con el fin de eliminar todos los posibles residuos y compuestos presentes en las muestras de agua. Con todo esto, la duración total del método cromatográfico es de 23,5 minutos para cada una de las muestras. Hay que tener en consideración el tiempo que se necesita para volver a enfriar la columna hasta la temperatura inicial de 30°C, que se establece en 10 minutos más.

El espectrómetro de masas se encarga de romper e ionizar las moléculas presentes en las muestras y que previamente se han separado en el cromatógrafo de gases. El análisis se ha realizado en modo SIM, centrándose en los iones más importantes a tener en cuenta para el dioxano y su compuesto deuterado. Cada compuesto se suele romper en unos iones determinados, uno de ellos corresponde a la molécula ionizada pero sin romper, sería el caso del 88 para el dioxano y el 96 para su compuesto deuterado. Estos dos valores corresponden al peso molecular de los compuestos, mientras que los otros, presentados en la tabla 6, son los valores de los

pesos moleculares pertenecientes a los iones mayoritarios en los que se descomponen. Estos mismos se recogen en la siguiente tabla, así como sus tiempos de retención.

Tiempos de Retención y Selección de Iones		
Compuesto	Iones SIM (m/z)	Tiempo de Retención (min)
1,4-Dioxano	58, 88	4,59
1,4-Dioxano-d₈	64, 96	4,53

Tabla 6. Tiempos de retención e iones analizados en la determinación de Dioxano. Fuente: Propia

Antes de empezar a analizar las muestras en sí, se ha procedido a hacer una recta de calibración con los patrones preparados. Los resultados se muestran en la discusión de resultados. Con la recta de calibración, se analizaron todas las muestras preparadas, cada una de ellas por duplicado. Cada ocho muestras y a modo de control, se realizaba el mismo método pero con uno de los patrones, para comprobar que se seguía detectando y cuantificando correctamente. Posteriormente, se inyectaba el disolvente puro, es decir, diclorometano, para limpiar la columna de posibles residuos que pudieran quedar.

4.2. MÉTODO NIR

En lo referente a la realización del método NIR, se ha procedido a preparar las diferentes muestras utilizando los spikes hechos en el método de cromatografía de gases pero, en lugar de utilizar diclorometano como matriz, se utiliza agua.

Para ello, previamente se filtra 1 mL de la muestra de agua residual con una jeringa de 1 mL a un matraz aforado del mismo volumen, a través de un filtro de 0.2µm, al que se le añade 1 µL de spike utilizando una micro jeringa de 10 µm. Posteriormente, se introduce la mezcla en un capilar de vidrio de 0.2 mm de diámetro, que es colocado en el lector del equipo NIR. Ahí, la muestra es calentada a 70°C durante 90 segundos, donde posteriormente el equipo hace 32 scans, que como resultado dan el espectro NIR de la muestra.

Este procedimiento se realiza por triplicado para cada una de las muestras, es decir, se pasan 3 capilares por cada una de las combinaciones de agua y spike utilizados, además de también pasar las muestras de agua sin alterar.

Con todos los espectros, se puede entonces realizar un método para la detección y cuantificación de dioxano en aguas residuales utilizando el programa OPUS, como se muestra en el siguiente apartado de discusión de resultados.

5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En este apartado se presentarán los resultados obtenidos en el análisis mediante GC/MS para las diferentes muestras de agua. Los datos referentes a la cantidad de 1,4-Dioxano, son los que se han utilizado posteriormente en la realización del método NIR, asignando el valor medio obtenido en la cromatografía de gases para cada una de las muestras a los espectros NIR correspondientes.

5.1. MÉTODO GC/MS

Para la realización del método de cromatografía de gases, se disponía de 8 muestras de agua, pertenecientes a dos estaciones depuradoras de agua situadas en el cauce del río Ebro. Estas muestras de agua han sido proporcionadas por el IDAEA. Una de ellas en Amposta y la otra, en Sant Carles de la Ràpita, relativamente cerca una de otra, sólo separadas por unos cuantos kilómetros (Figura 18).



Figura 18. Ubicación de la procedencia de las muestras de agua. Fuente: Google Maps.

Las muestras de agua pertenecientes a estas dos estaciones corresponden a muestras tomadas en la entrada y la salida, los años 2015 y 2016. A estas ocho muestras se les han adicionado diferentes concentraciones de dioxano para ampliar la cantidad de muestras y su variedad, ya que posteriormente, para la creación del método NIR son necesarias.

Registro y Nomenclatura Muestras Iniciales			
Nomenclatura	Procedencia	Situación	Año
B1	S. Carles	Entrada	2015
B2	Amposta	Entrada	2015
B3	S. Carles	Salida	2015
B4	Amposta	Salida	2015
B5	S. Carles	Entrada	2016
B6	Amposta	Entrada	2016
B7	S. Carles	Salida	2016
B8	Amposta	Salida	2016

Tabla 7. Registro y nomenclatura de las muestras iniciales de agua. Fuente: Propia

Las adiciones de dioxano a las anteriores muestras de agua residual se han clasificado en dos grupos, uno por año. Se han adicionado las mismas concentraciones de dioxano tanto en la entrada como en la salida, correspondiente a la misma procedencia y año. Para cada año se han preparado diferentes concentraciones, que quedan recogidas junto con su nomenclatura en las siguientes tablas.

Registro Muestras Fortificadas 2015		
Muestra Inicial	Nomenclatura	Concentración Dioxano (ppm)
B1	5A 1.1	0.134
B1	5A 1.2	0.68
B1	5A 1.3	2.78
B2	5A 1.1	0.134
B2	5A 1.2	0.68

Registro Muestras Fortificadas 2015		
Muestra Inicial	Nomenclatura	Concentración Dioxano (ppm)
B2	5A 1.3	6.8
B3	5A 1.1	0.134
B3	5A 1.2	0.68
B3	5A 1.3	2.78
B4	5A 1.1	0.134
B4	5A 1.2	0.68
B4	5A 1.3	6.8

Tabla 8. Registro y nomenclatura de las muestras fortificadas 2015. Fuente: Propia

Registro Muestras Fortificadas 2016		
Muestra Inicial	Nomenclatura	Concentración Dioxano (ppm)
B5	5B 1.1	0.165
B5	5B 1.2	0.773
B5	5B 1.3	3.61
B6	5B 1.1	0.361
B6	5B 1.2	1.65
B6	5B 1.3	6.8
B7	5B 1.1	0.165
B7	5B 1.2	0.773
B7	5B 1.3	3.61
B8	5B 1.1	0.361
B8	5B 1.2	1.65
B8	5B 1.3	6.8

Tabla 9. Registro y nomenclatura de las muestras fortificadas 2016. Fuente: Propia

Con el fin de asegurar los valores obtenidos del análisis del espectrómetro de masas, todas las muestras se han hecho por duplicado, incluido las iniciales, que además sirven como muestras blanco para saber la concentración de base que contienen.

Suponiendo las concentraciones aproximadas que se podrían obtener en muestras diferentes a las estudiadas en este trabajo, se hicieron siete patrones distintos que cubrieran todo el rango de aplicación. De esta forma, las concentraciones de dioxano que se añadieron a las muestras iniciales de agua residuales también se situaban en el mismo.

Patrones de Calibración	
Nomenclatura	Concentración Dioxano (ppm)
P0.1	0.1
P0.2	0.2
P0.5	0.5
P1	1
P2	2
P5	5
P10	10

Tabla 10. Nomenclatura y concentraciones de los patrones. Fuente: Propia

5.1.1. Patrones de Calibración

Con estos patrones, primeramente se ha formado la recta de calibración, una vez se tuvo el método mediante GC/MS listo. En él, se han relacionado las áreas tanto del dioxano (correspondientes a los iones 88 y 58), como del dioxano deuterado (iones 96 y 64), actuando como patrón interno y las concentraciones presentes en los diferentes patrones en formato logarítmico. La concentración para el dioxano deuterado es constante en todas las muestras e igual a 1 ppm. Con los datos presentados en la tabla siguiente se obtiene una recta de calibración como la de la figura 19.

Datos Cromatográficos Patrones							
Muestra	Concentración Dioxano (ppm)	Área Dioxano	Área Dioxano d8	Log (concentración Dioxano/ concentración d8)	Log(área Dioxano/área d8)	Log concentraciones media	Log áreas media
P0.1	0.1	5.61E+4	3.81E+5	-1	-0.83	-1	-0.89
P0.1	0.1	5.01E+4	4.42E+5	-1	-0.95		
P0.2	0.2	9.95E+4	3.11E+5	-0.70	-0.50	-0.70	-0.51
P0.2	0.2	9.19E+4	3.11E+5	-0.70	-0.53		
P0.5	0.5	1.72E+5	3.37E+5	-0.30	-0.29	-0.30	-0.30
P0.5	0.5	1.64E+5	3.28E+5	-0.30	-0.30		
P1	1	3.68E+5	3.53E+5	0	0.02	0	0
P1	1	3.87E+5	3.97E+5	0	-0.01		
P2	2	8.41E+5	3.65E+5	0.30	0.36	0.30	0.35
P2	2	7.99E+5	3.71E+5	0.30	0.33		
P5	5	1.79E+6	3.88E+5	0.70	0.66	0.70	0.65
P5	5	1.66E+6	3.85E+5	0.70	0.64		
P10	10	3.43E+6	3.37E+5	1	1.01	1	0.97
P10	10	3.30E+6	3.86E+5	1	0.93		

Tabla 11. Datos cromatográficos de los patrones. Fuente: Propia

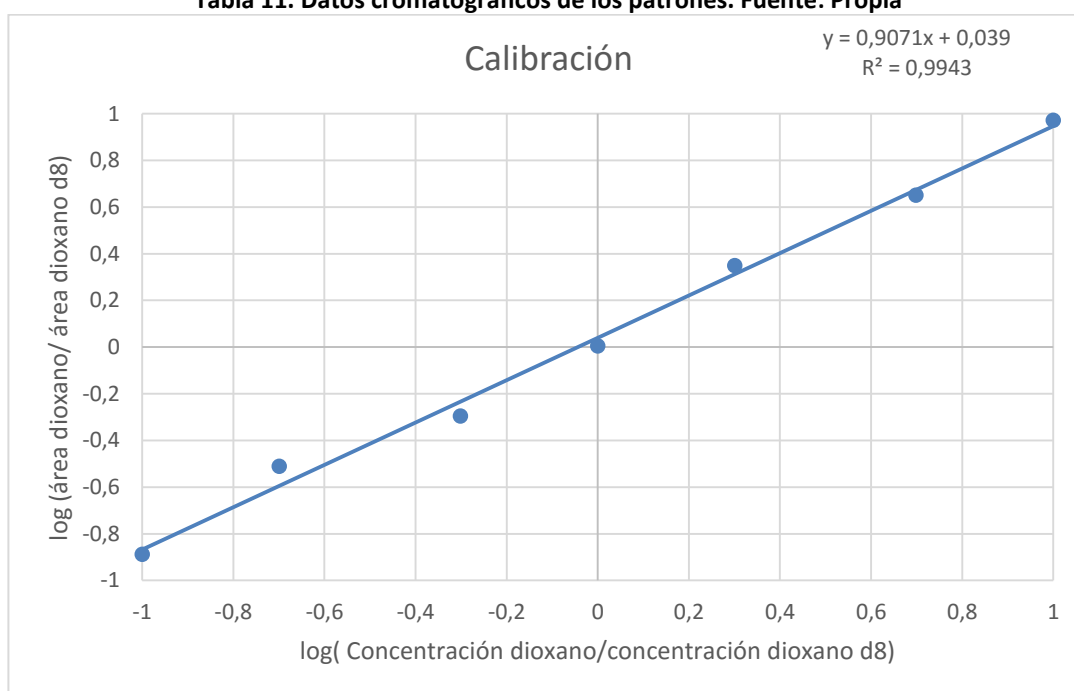


Figura 19. Recta de calibración. Fuente: Propia.

Como se observa en la gráfica anterior, la recta de calibración tiene una correlación muy buena, con una R^2 de 0.9943, por lo tanto, se puede dar por bueno el método cromatográfico y los datos obtenidos de él. El cálculo de las concentraciones de 1,4-Dioxano que se presentan posteriormente, se calculan a partir de la ecuación presentada en la figura 19, obteniendo los datos de las áreas mediante el método de GC/MS.

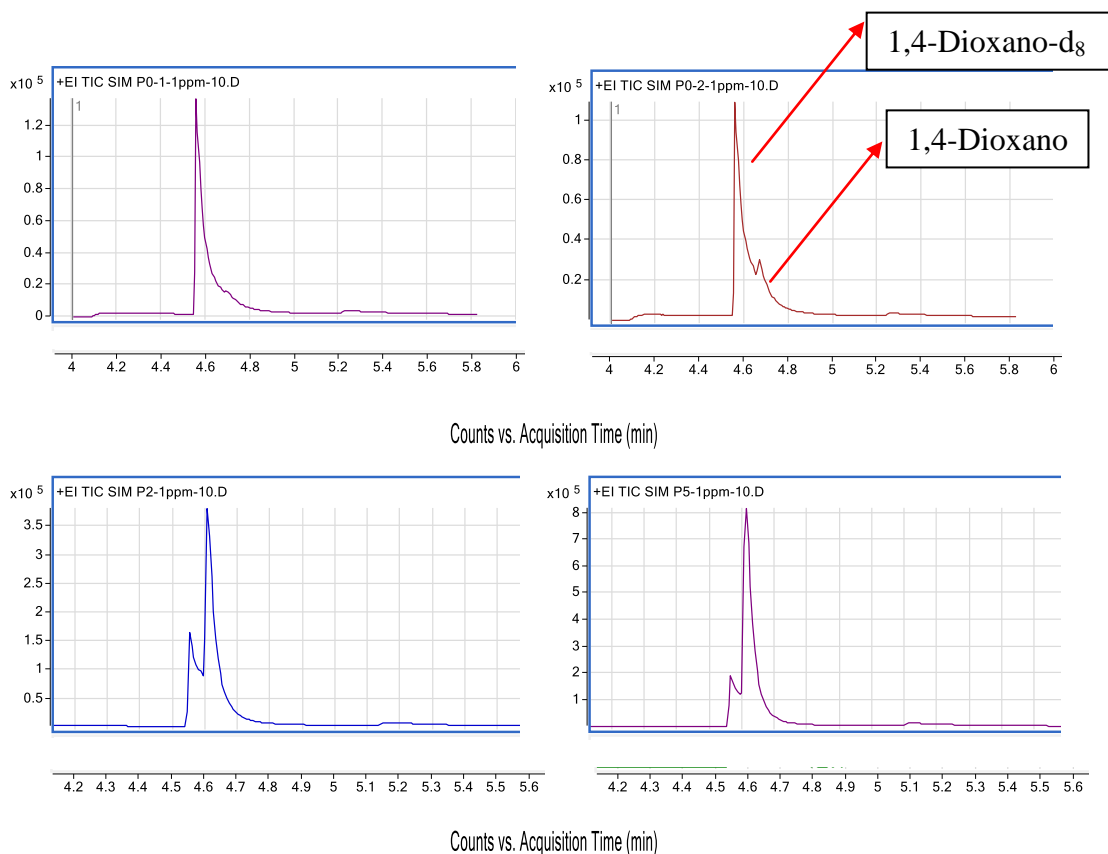


Figura 20. Cromatogramas patrones de calibración. Fuente: Propia.

En la figura 20 se presentan algunos cromatogramas de los patrones de calibración, en concreto, el de 0.1; 0.2; 2 y 5 ppm (de izquierda a derecha y de arriba abajo). En ellos se puede ver la existencia de 2 picos, el primero perteneciente al compuesto deuterado, mientras el segundo es el correspondiente al 1,4-Dioxano. A medida que se aumenta la concentración de dioxano, manteniéndose constante la de deuterado, se comprueba cómo el segundo pico va creciendo proporcionalmente a la concentración presente.

Estos cromatogramas se desgranan cada uno en cuatro cromatogramas más, pertenecientes a cada uno de los iones anteriormente mencionados, como se muestra en la figura 21 (en la parte superior izquierda de cada uno se puede ver el ión mostrado). Es la suma de sus áreas la que da el valor final para el área de dioxano y también, para la del patrón interno.

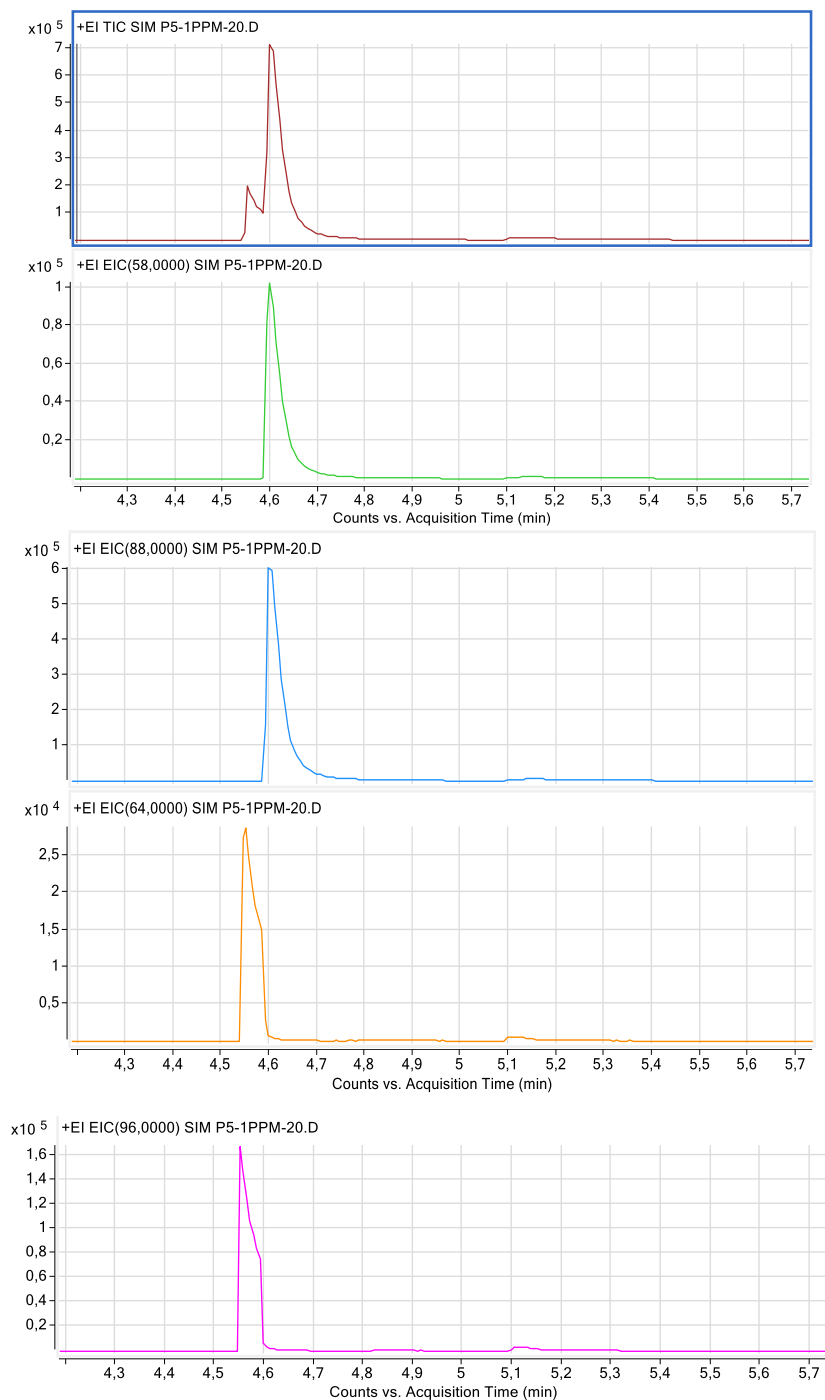


Figura 21. Conjunto de cromatogramas patrón 5ppm. Fuente: Propia.

5.1.2 .Muestras sin Fortificación

Las muestras sin fortificación son las correspondientes a las muestras iniciales de agua residual que no han sido dopadas con dioxano. Con esto, se pretende utilizarlas como blanco y saber qué concentración de dioxano nos encontramos en estas estaciones depuradoras.

Datos Cromatográficos Muestras Sin Fortificación				
Muestra	Área Dioxano	Área Deuterado	Concentración Dioxano (ppm)	Concentración media Dioxano (ppm)
B1	3.96E+6	9.20E+5	4.303	4.258
B1-2	5.38E+6	1.28E+6	4.212	
B2	8.57E+4	5.27E+5	0.163	0.164
B2-2	9.25E+4	5.65E+5	0.164	
B3	4.90E+1	5.12E+5	0	0
B3-2	6.20E+1	6.24E+5	0	
B4	6.50E+1	5.66E+5	0	0
B4-2	7.10E+1	5.82E+5	0	
B5	9.10E+1	5.75E+5	0	0
B5-2	1.04E+2	6.16E+5	0	
B6	1.18E+2	5.85E+5	0	0
B6-2	1.35E+2	6.71E+5	0	
B7	9.40E+1	5.83E+5	0	0
B7-2	1.09E+2	6.62E+5	0	
B8	1.18E+2	4.55E+5	0	0
B8-2	1.38E+2	5.55E+5	0	

Tabla 12. Datos cromatográficos de las muestras sin fortificación. Fuente: Propia

A primera vista, se observa con claridad que la gran mayoría de muestras a excepción del grupo formado por las muestras B1 y B2, presentan unos valores tan bajos de 1,4-Dioxano que pueden considerarse negligibles. Con esta información, se podría decir, que en el año 2015, en la entrada de las dos estaciones depuradoras había

presencia de dioxano, aunque en mayor cantidad en Sant Carles de la Rápita. Cabe destacar, que en caso de encontrar dioxano, éste debería estar en mayor cantidad en la depuradora de Amposta, ya que es un núcleo urbano más grande y las fuentes de dioxano como los productos de cuidado personal están más presentes. Otro apunte que se puede extraer es que las estaciones depuradoras de aguas residuales aún y no estar diseñadas para la eliminación de micro contaminantes, lo hacen relativamente bien, tanto para concentraciones bajas como las de B2 como concentraciones elevadas como las de B1.

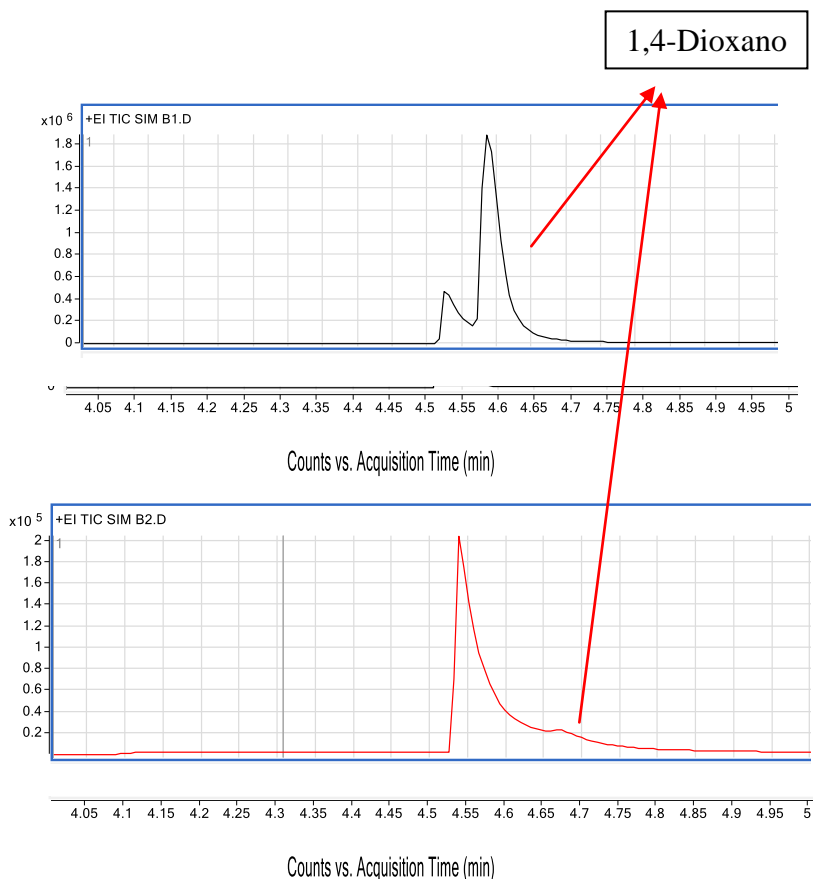


Figura 22. Cromatogramas muestras B1 y B2. Fuente: Propia.

A diferencia de los cromatogramas de las muestras B1 y B2, en el resto de cromatogramas no se observa ningún tipo de pico destacable para el dioxano. El único pico visible es el del patrón interno. (Estos cromatogramas se pueden ver en los Anexos).

5.1.3 .Muestras Fortificadas 2015

Las muestras de agua fortificadas se dividen entre los dos años de estudio, 2015 y 2016, entre las dos estaciones depuradoras de aguas residuales, Amposta y Sant Carles de la Rápita, así como también entre muestras de entrada y de salida de las mismas.

En este apartado se tratarán las muestras correspondientes al año 2015, agrupadas por estación depuradora, presentando conjuntamente los resultados de la entrada y de su salida correspondiente después del proceso de depuración. Las dos estaciones son muy similares en cuanto a la capacidad que pueden tratar y los parámetros de diseño que las definen. Se trata de EDARs con tratamiento físico-químico además de tratamiento biológico mediante fangos activados de baja carga. Los detalles de las estaciones depuradoras y sus parámetros de diseño se pueden encontrar en los anexos.

Datos Cromatográficos Muestras Fortificadas 2015. S. Carles de la Rápita				
Muestra	Área Dioxano	Área Deuterado Concentración Dioxano (ppm)	Concentración media Dioxano (ppm)	Concentración <u>Spike</u> Dioxano (ppm)
5A 1.1	5.75E+4	3.86E+5	0.122	0.134
5A 1.1-2	7.99E+4	4.54E+5		
5A 1.2	2.51E+5	4.09E+5	0.506	0.680
5A 1.2-2	2.66E+5	4.67E+5		
5A 1.3	8.62E+5	3.58E+5	2.321	2.780
5A 1.3-2	1.04E+6	4.55E+5		
5A 3.1	7.23E+4	2.67E+5	0.217	0.134
5A 3.1-2	8.09E+4	2.93E+5		
5A 3.2	4.32E+5	6.76E+5	0.526	0.680
5A 3.2-2	5.71E+5	9.77E+5		
5A 3.3	1.04E+6	4.18E+5	2.401	2.780
5A 3.3-2	1.30E+6	5.48E+5		

Tabla 13. Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2015. Sant Carles de la Rápita.

Fuente: Propia

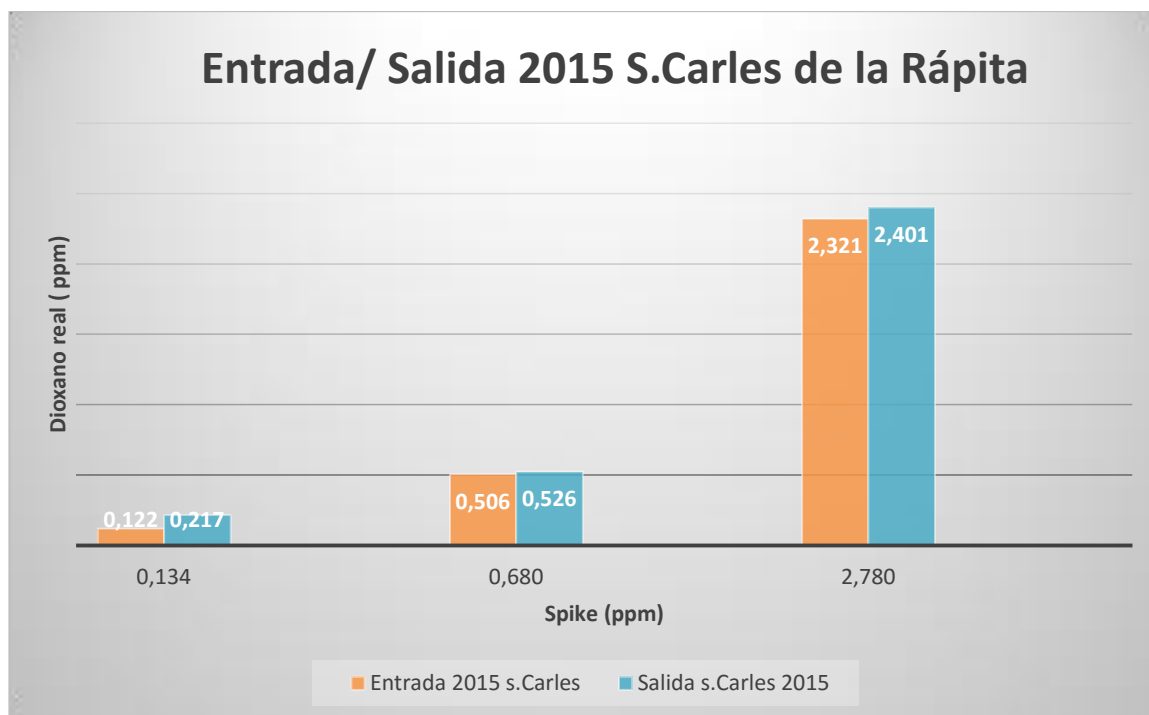


Figura 23. Relación concentración dioxano real vs fortificación en S.Carles 2015. Fuente: Propia.

Para el año 2015, con las muestras de agua de Sant Carles de la Rápita, observamos un hecho destacable: En las muestras de entrada, correspondientes a las representadas en color naranja en la gráfica superior, se encuentran valores pertenecientes a las concentraciones inyectados pero, no se observa el valor de base que tenían las muestras iniciales de algo más de 4 ppm.

Comprobando los cromatogramas (figura 24) de estas muestras y comparándolos con los de inicio, muestra B1 (figura 22), se aprecian las diferencias. Por ejemplo, en la muestra inicial había presencia de dioxano, en una cantidad considerable, no obstante, en ninguna de las muestras fortificadas hay rastro de esta concentración inicial, hecho que nos lleva a concluir que en las muestras de agua B1, en el momento de realizar el método FME, sufrieron algún tipo de contaminación procedente de la jeringa que se ha utilizado en la inyección del patrón puro de 1,4-Dioxano y que no estaba correctamente limpia.

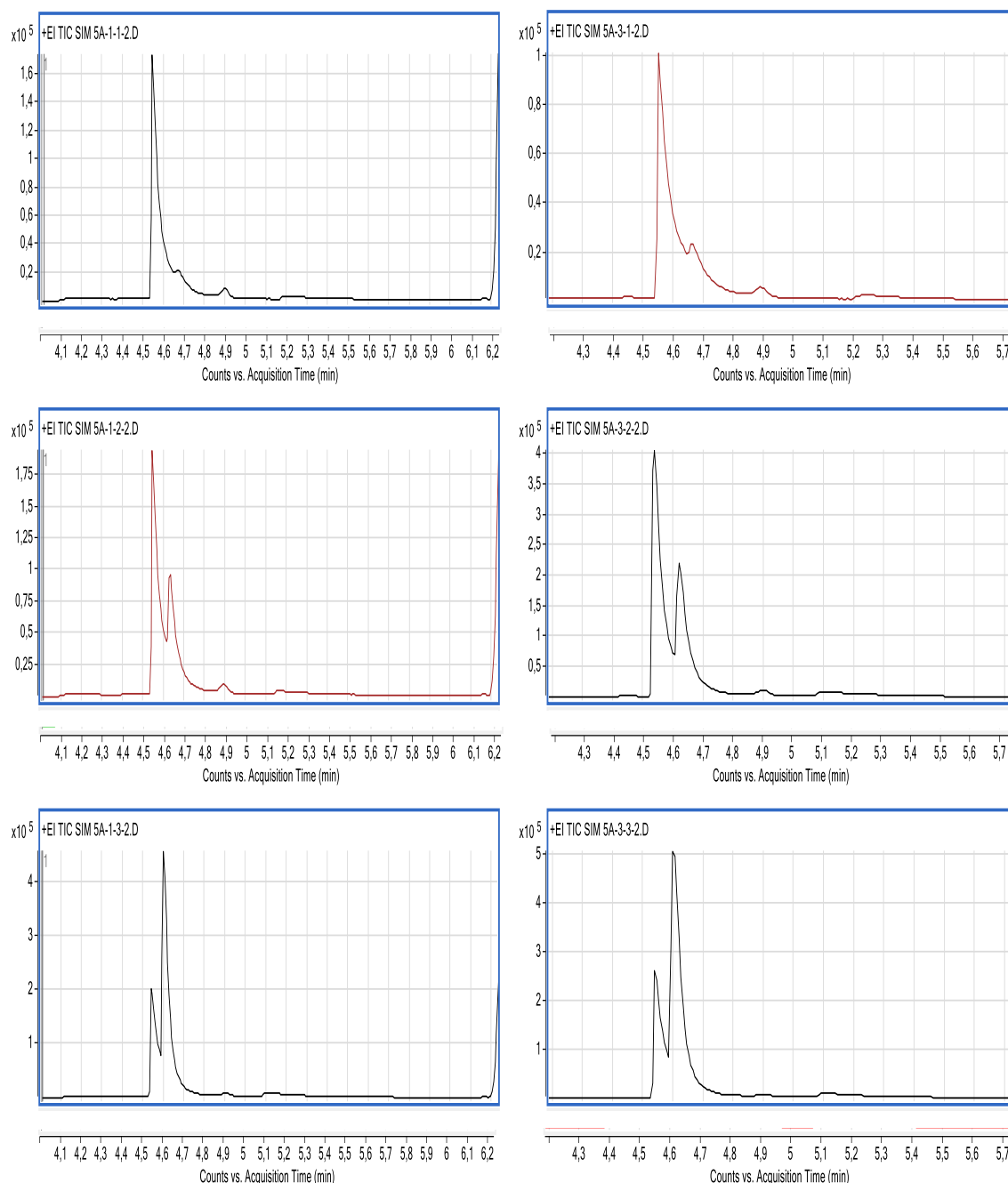


Figura 24. Cromatogramas muestras con fortificación 2015, S. Carles. Entrada (izquierda), Salida (derecha). Fuente: Propia.

Una vez visto que las muestras iniciales carecen de dioxano, estas muestras fortificadas han mostrado resultados correspondientes únicamente a la concentración de dioxano inyectada en ellos mediante los diferentes spikes. No hay diferencias sustanciales entre las muestras de entrada y salida, incluso con valores un poco superiores. Las diferencias de todas las muestras con la concentración de dioxano inyectada puede deberse a dos circunstancias. En primer lugar, que el método FME tiene valores de extracción entre 60-75% y valores de recuperación entre el 93-117%. Este hecho provoca que el dioxano inyectado en el agua no sea extraído con la fase

orgánica en su totalidad y por ese motivo dé valores más bajos de los realmente inyectados, mientras que valores más altos se pueden atribuir a los valores de recuperación situados por encima del 100%, mostrando resultados más elevados de los previstos. En segundo lugar, aunque el motivo anterior es el más plausible, también puede darse que las concentraciones inyectadas teóricamente, en la práctica hayan sido modificadas, al alza o la baja, ya que los volúmenes inyectados son muy pequeños, sobretodo para las concentraciones más bajas.

En el caso de Amposta, los resultados cromatográficos para el año 2015 son los siguientes.

Datos Cromatográficos Muestras Fortificadas 2015. Amposta				
Muestra	Área Dioxano	Área Deuterado Concentración Dioxano (ppm)	Concentración media Dioxano (ppm)	Concentración <u>Spike</u> Dioxano (ppm)
5A 2.1	3.71E+4	2.10E+5	0.145	0.134
5A 2.1-2	5.81E+4	2.86E+5		
5A 2.2	4.60E+3	1.62E+4	-----	0.680
5A 2.2-2	-----	-----		
5A 2.3	2.87E+6	4.32E+5	7.211	6.800
5A 2.3-2	3.26E+6	5.03E+5		
5A 4.1	8.01E+4	4.59E+5	0.137	0.134
5A 4.1-2	1.14E+5	6.11E+5		
5A 4.2	2.93E+5	4.68E+5	0.512	0.680
5A 4.2-2	3.37E+5	5.94E+5		
5A 4.3	2.94E+6	4.66E+5	7.070	6.800
5A 4.3-2	3.43E+6	5.21E+5		

Tabla 14. Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2015. Amposta. Fuente: Propia

Siguiendo la dinámica de las muestras de Sant Carles de la Rápita, no se observa en ninguna muestra de entrada la concentración base de 0.2 ppm, únicamente lo introducido con el spike. Como en el caso anterior, se presupone que la muestra se contaminó, aunque con menos volumen.

De ser así, por lo tanto, no se tienen datos para confirmar o desmentir el efecto que tienen las EDAR sobre un contaminante emergente como el dioxano, ya que en ninguna de las muestras de agua extraídas existe una concentración que sea significativa.

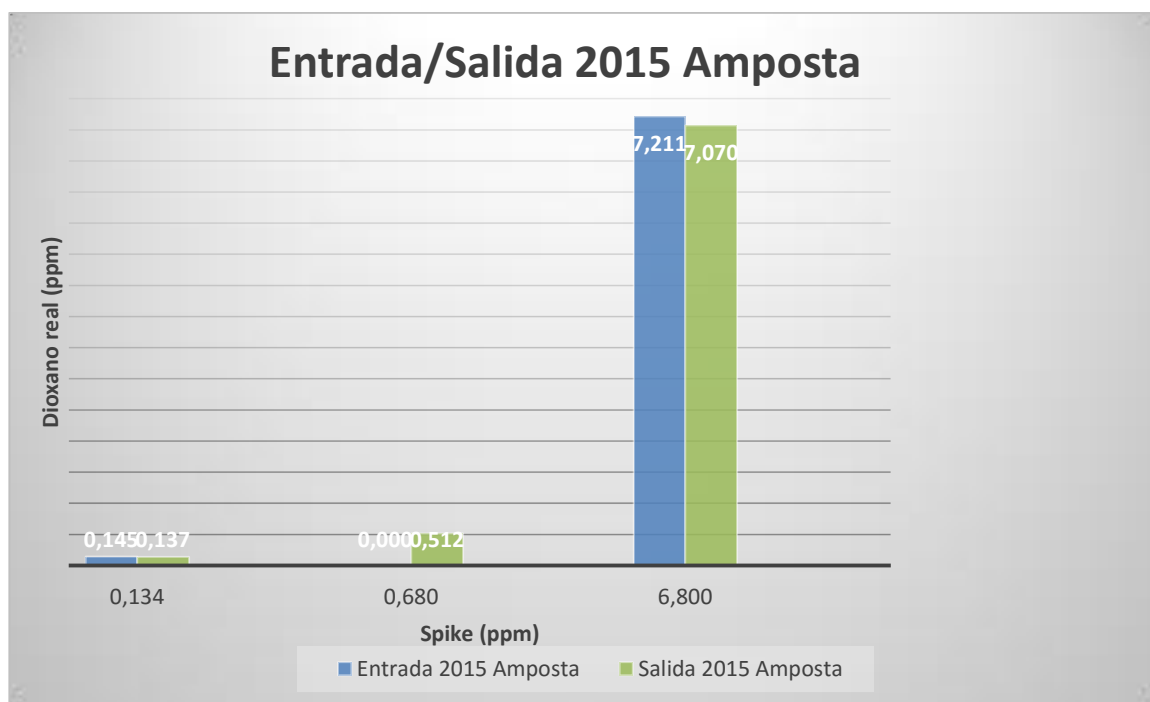


Figura 25. Relación concentración dioxano real vs fortificación en Amposta 2015. Fuente: Propia.

Los resultados son parecidos a los del caso anterior, valores cercanos a la concentración que se ha añadido, donde las diferencias se deben a los valores de extracción y recuperación que tiene el propio método de extracción.

En el caso de las muestras de entrada fortificadas con concentración de 0.680 ppm no se obtienen datos para ninguna de las dos repeticiones como se observa en los cromatogramas de las muestras 5A 2.2 y 5A 2.2-2. (Figura 26)

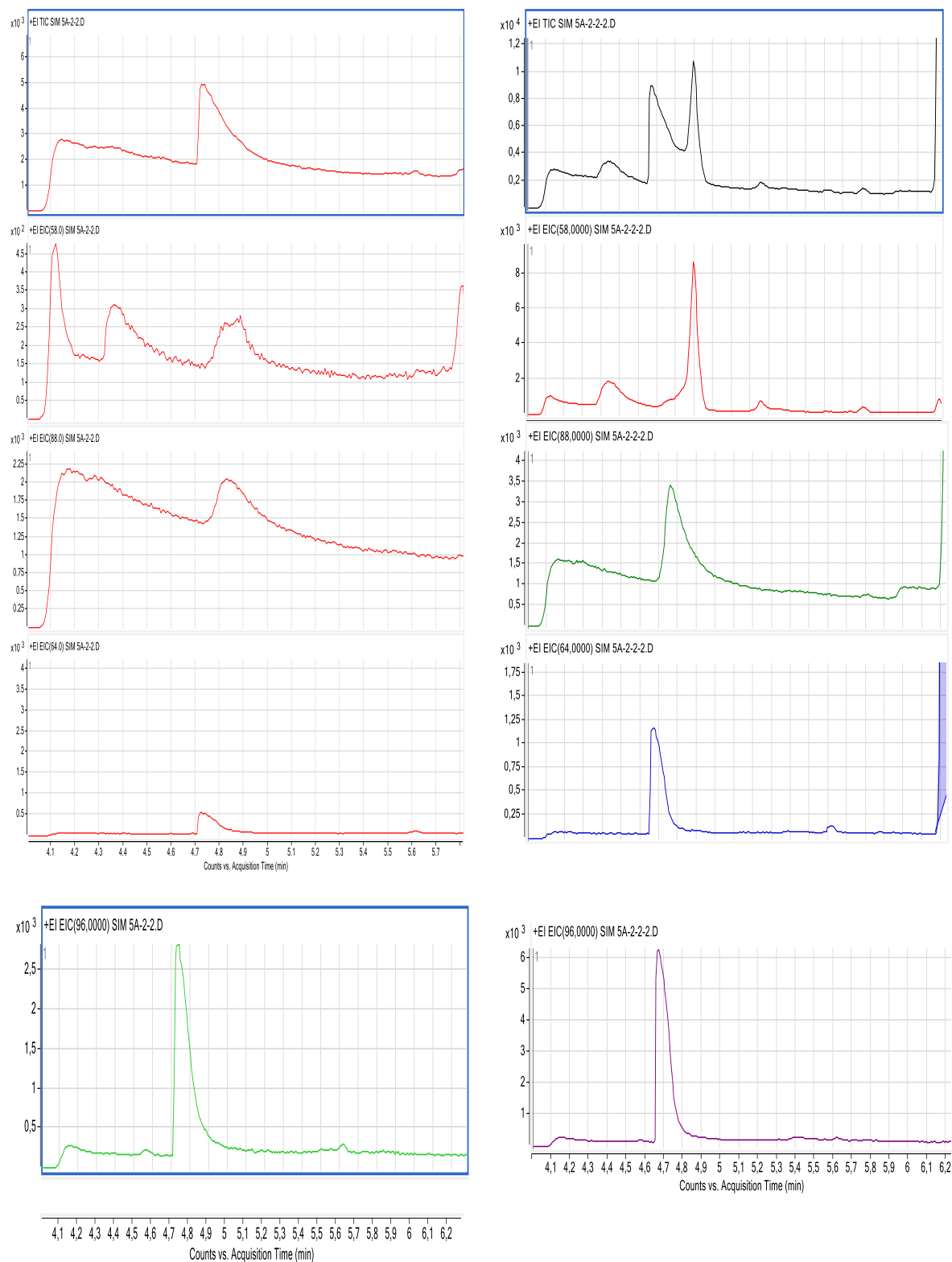


Figura 26. Cromatogramas muestras 5A 2.2 y 5A 2.2-2Fuente: Propia.

Estas muestras presentan cromatogramas extraños, en los que se puede apreciar con cierta claridad la presencia del patrón interno, representado por el ión 96 que es el mayoritario, aunque desplazado el tiempo de retención en el que aparece.

Para el dioxano ocurre lo mismo con cromatogramas anómalos en los que no se ve representada la fortificación, ni en concentración ni en el tiempo de retención pertinente.

En el caso que nos ocupa y visto que son las únicas muestras que presentan este problema de todas las estudiadas, se cree que esta anomalía se debe al método de extracción FME. A pesar de funcionar correctamente, las cantidades de agua a utilizar, así como el diclorometano extraído junto con el dioxano son muy pequeñas, aproximadamente 200 μL . El hecho de tener poca cantidad de muestra para hacer la cromatografía, implica un elevado grado de cuidado cuando se manipulan. Para esta muestra, es probable que se perdiera parte de ésta mientras se manipulaba y el inyector del cromatógrafo no llegara al nivel y por lo tanto no inyectara nada en el cromatógrafo.

5.1.3. Muestras Fortificadas 2016

En este apartado se tratarán las muestras correspondientes al año 2016, agrupadas por estación depuradora, presentando conjuntamente los resultados de la entrada y de su salida correspondiente después del proceso de depuración.

Datos Cromatográficos Muestras Fortificadas 2016. S. Carles de la Rápita				
Muestra	Área Dioxano	Área Deuterado Concentración Dioxano (ppm)	Concentración media Dioxano (ppm)	Concentración <u>Spike</u> Dioxano (ppm)
5B 1.1	2.29E+5	4.78E+5	0.416	0.165
5B 1.1-2	3.19E+5	6.30E+5		
5B 1.2	1.78E+5	2.35E+5	0.636	0.773
5B 1.2-2	2.20E+5	3.15E+5		
5B 1.3	7.50E+5	2.38E+5	3.037	3.610
5B 1.3-2	9.23E+6	3.24E+5		
5B 3.1	1.03E+4	3.75E+5	0.221	0.165
5B 3.1-2	1.35E+4	4.78E+5		
5B 3.2	2.33E+5	3.22E+5	0.633	0.773
5B 3.2-2	3.29E+5	4.55E+5		

Datos Cromatográficos Muestras Fortificadas 2016. S. Carles de la Rápita				
Muestra	Área Dioxano	Área Deuterado Concentración Dioxano (ppm)	Concentración media Dioxano (ppm)	Concentración <u>Spike</u> Dioxano (ppm)
5B 3.3	1.02E+6	3.50E+5	2.886	3.610
5B 3.3-2	1.31E+6	4.66E+5		

Tabla 15. Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2016. Sant Carles de la Rápita.
Fuente: Propia

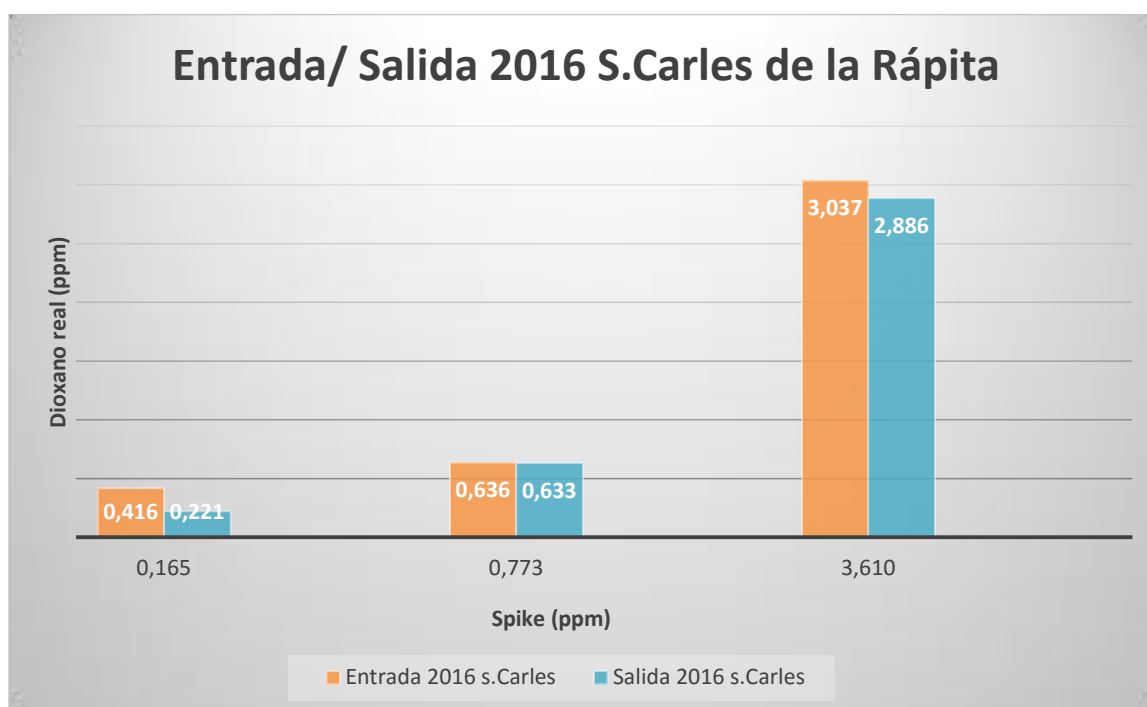


Figura 27. Relación concentración dioxano real vs fortificación en S.Carles 2016. Fuente: Propia

En las muestras del año 2016 de Sant Carles de la Rápita, las tendencias son similares a las observadas en el año 2015. Los spikes utilizados son diferentes a los anteriormente utilizados y aunque se obtienen resultados cercanos a ellos, se puede apreciar una tendencia que también se repite en los resultados del 2015.

Las muestras con concentraciones de dioxano más bajas, tienden a presentar resultados más elevados de concentración de lo que realmente tienen, mientras que las muestras con contenidos elevados de dioxano, por encima de 2-2.5 ppm, tienden a presentarlos más bajos. En este caso, para la fortificación de 0.165 ppm, tanto la entrada como la salida presentan valores muy por encima del valor inyectado,

sobretudo la entrada, con un 150% más de concentración. Los valores cercanos a 1 ppm se mantienen bastante cercanos al valor inyectado y en los superiores, como la fortificación de 3.610 ppm, se obtienen valores entre el 75-80%.

Este hecho, como también se ha desarrollado anteriormente, es causa del método de extracción seleccionado y su eficiencia en la extracción. Al parecer la eficiencia va reñida con la concentración que se quiere estudiar, de manera que cuanto más concentración peor es la extracción, mientras que para concentraciones bajas, debe pesar más el valor de la recuperación situándose por encima del 100%, considerando también los posibles errores al hacer las muestras de agua fortificada debido al poco volumen a inyectar.

En el caso de Amposta, los resultados cromatográficos para el año 2016 son los siguientes.

Datos Cromatográficos Muestras Fortificadas 2016. Amposta				
Muestra	Área Dioxano	Área Deuterado Concentración Dioxano (ppm)	Concentración media Dioxano (ppm)	Concentración <u>Spike</u> Dioxano (ppm)
5B 2.1	1.71E+5	4.49E+5	0.325	0.361
5B 2.1-2	2.56E+5	6.27E+5		
5B 2.2	2.76E+5	2.05E+5	1.244	1.650
5B 2.2-2	3.40E+5	2.58E+5		
5B 2.3	1.53E+6	2.23E+5	7.434	7.730
5B 2.3-2	1.83E+6	2.76E+5		
5B 4.1	2.17E+5	4.94E+5	0.368	0.361
5B 4.1-2	3.46E+5	7.79E+5		
5B 4.2	4.57E+5	3.18E+5	1.325	1.650
5B 4.2-2	6.09E+5	4.39E+5		
5B 4.3	3.00E+6	4.35E+5	7.577	7.730
5B 4.3-2	4.06E+6	5.94E+5		

Tabla 16. Datos cromatográficos de las muestras fortificadas 2016. Amposta. Fuente: Propia

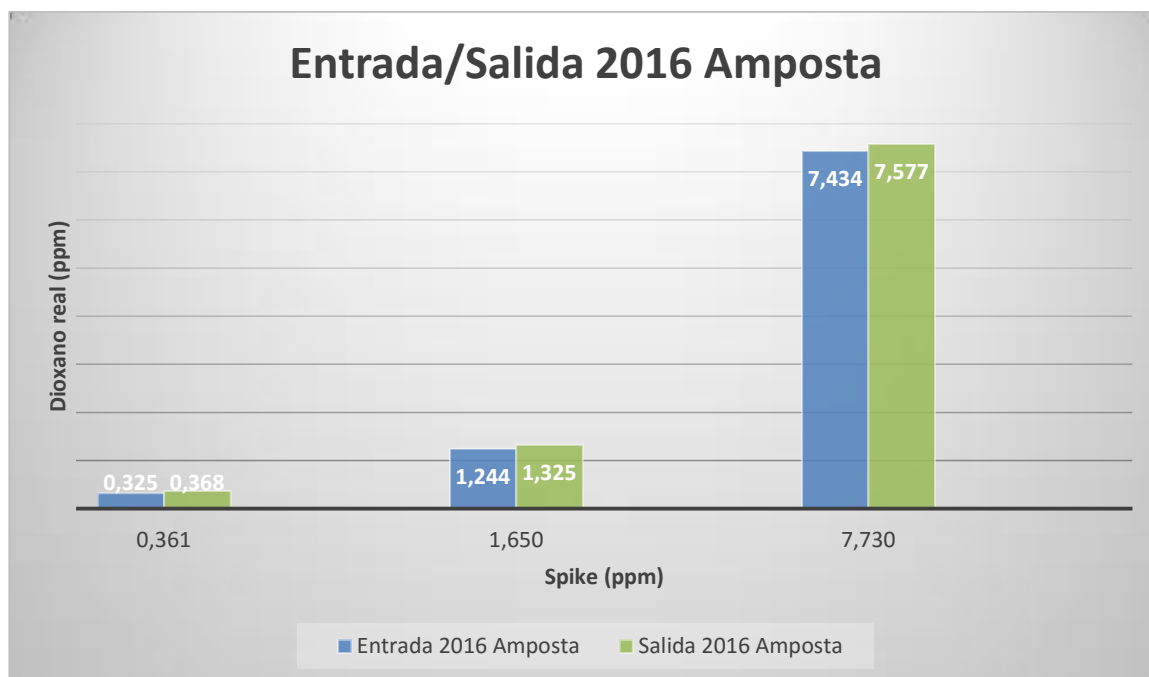


Figura 28. Relación concentración dioxano real vs fortificación en Amposta 2016. Fuente: Propia.

Para las muestras de Amposta, las que tienen fortificaciones más elevadas, se obtienen resultados por debajo de lo esperado, mientras que las de fortificaciones más bajas, a diferencia del anterior, dan un valor ligeramente por debajo del inyectado.

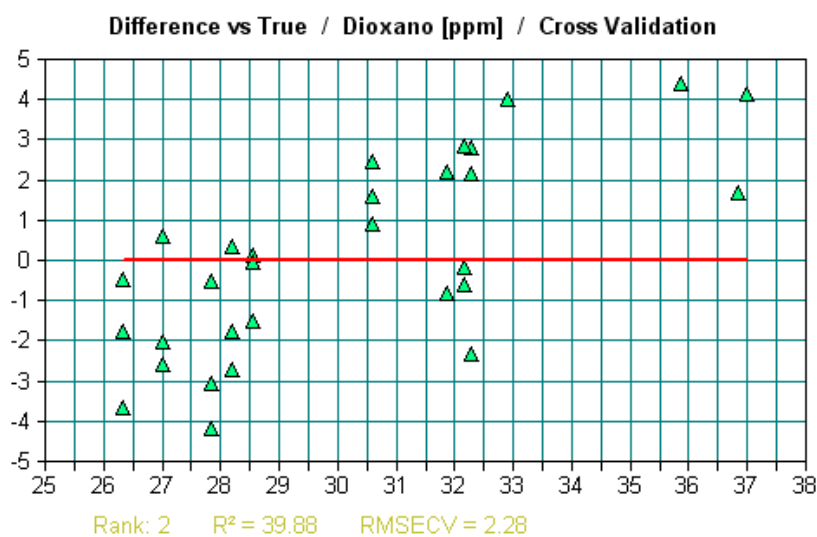
No se puede entonces atribuir un comportamiento igual para todos los grupos estudiados, aunque las tendencias en los resultados sí que son parecidas. En términos generales, el método de extracción de dioxano FME, así como el método cromatográfico mediante CG/MS se pueden considerar positivamente como métodos de detección y cuantificación de dioxano en aguas residuales. Además, se puede considerar superior a nivel medioambiental, debido al poco volumen de reactivos utilizados y consecuentemente a los casi inexistentes residuos generados. Por otro lado, se necesita mucho tiempo en comparación con otros métodos para analizar una muestra, ya que al tiempo necesario para la preparación de la muestra y su posterior congelación se le tiene que sumar el tiempo necesario para obtener el cromatograma.

Todos los cromatogramas obtenidos y utilizados para los cálculos que se han presentado se pueden consultar en los anexos.

5.2. MÉTODO NIR

Con los resultados obtenidos del método cromatográfico se puede empezar a realizar el método NIR, objetivo principal de este trabajo. Para ello, y como se ha comentado en el apartado de procedimiento experimental, se preparan las muestras de agua adicionando la misma concentración de dioxano que el inyectado en el método CG/MS.

Previamente a la realización del método, se ha preparado una calibración inicial con muestras de agua residual procedentes de la depuradora de la empresa BASF con un alto contenido de dioxano, debido a su actividad industrial. Como en las muestras de estudio, estas muestras iniciales también se han analizado por triplicado, de ésta forma, se tiene un mayor número de espectros con los que hacer la calibración.



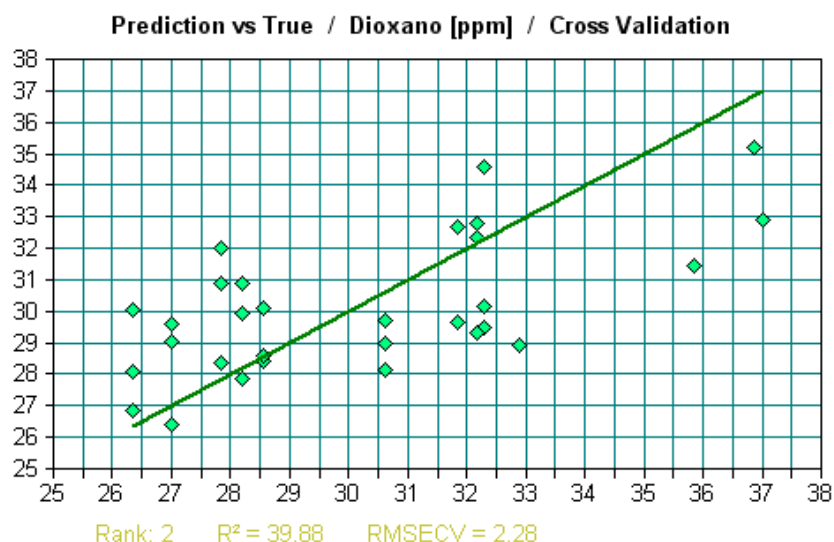


Figura 29. Relación valor real vs diferencia (arriba) Relación valor real vs predicción (abajo).

Fuente: Propia.

En el primer intento de calibración se puede ver, en la gráfica inferior de la figura 29, observando el eje Y perteneciente a los valores reales, que los valores de dioxano presentes en las muestras de agua residual se sitúan entre las 26 y 36 ppm. Se observa también que la predicción que hace el equipo NIR no es extremadamente buena, con un coeficiente de correlación $R^2=39.88$, siendo 100 una correlación perfecta.

El RMSECV (Root Mean Square Error of Cross Validation), es decir, el error cuadrático medio es de 2.28, lo que significa que el error medio en la medición para este caso es de 2.28 ppm de dioxano arriba o abajo. Aun así, en la primera gráfica se observan desviaciones del valor real de hasta 5 ppm.

En este punto, la calibración no es muy buena, por lo que se adicionan un par de muestras más, que son el resultado de diluir dos muestras iniciales al 20 %. Los resultados de esta adición se pueden ver a continuación.

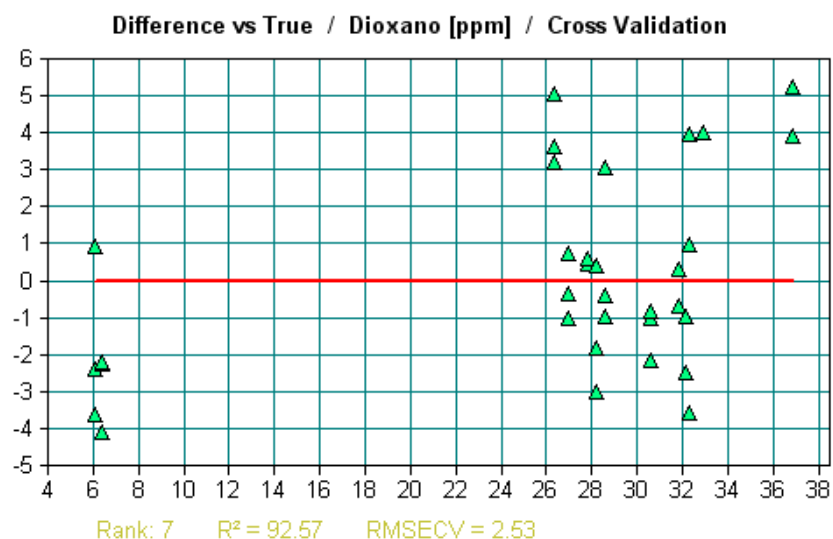


Figura 30. Relación valor real vs diferencia. Fuente: Propia.

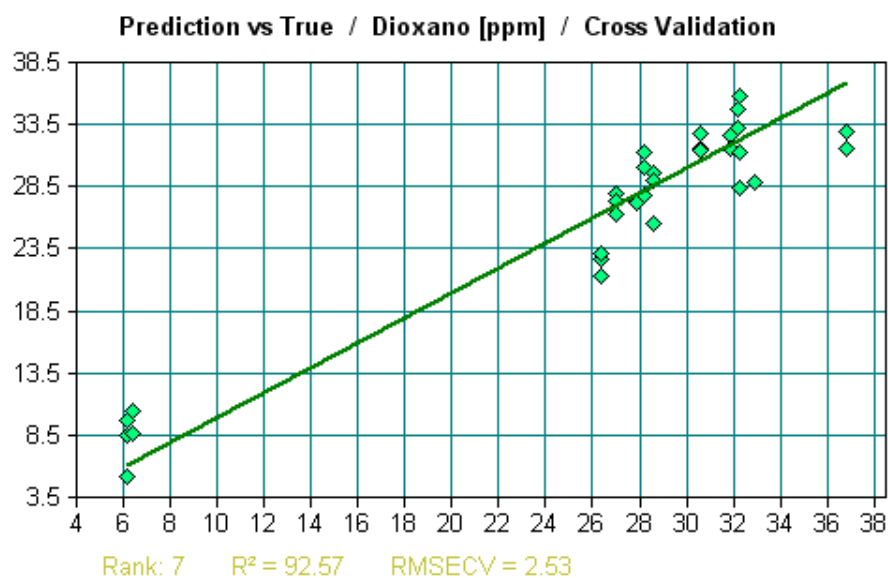


Figura 31. Relación valor real vs predicción. Fuente: Propia.

Las nuevas muestras tienen concentraciones un poco superiores a 6 ppm. La inclusión de estas nuevas muestras mejora considerablemente la correlación, R^2 igual a 92.57. Con esto se consigue que las predicciones de las muestras que se miren a continuación sean mejores y se acerquen más al valor real.

Esta mejora en la exactitud, no provoca una mejora en la precisión, ya que el error medio es un poco mayor que antes, con una desviación de 2.53 ppm de media y con máximas de hasta 5 ppm.

A partir de esta calibración inicial, se procede a realizar el método final con los espectros de las muestras de agua residual a las que se les ha inyectado dioxano en diferentes concentraciones. El rango de concentraciones es más bajo que el de las muestras hasta ahora introducidas, ya que se supone que no habrá tanta concentración en muestras de agua procedentes de EDAR, como en las de una depuradora de una industria que se dedica a fabricar productos que contengan el contaminante estudiado.

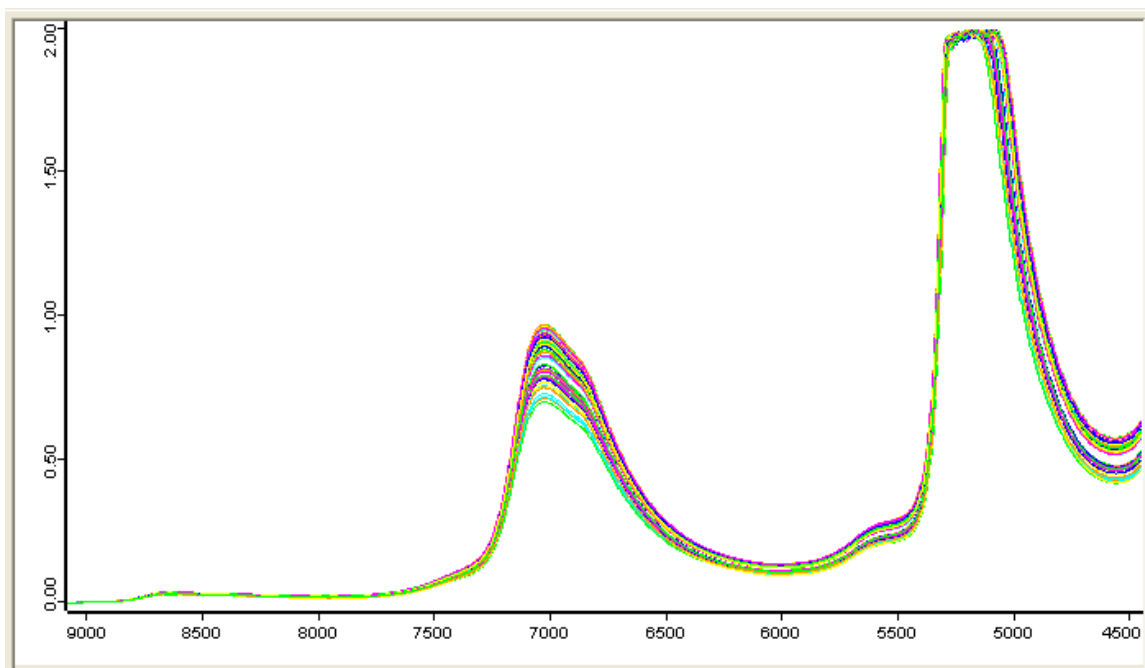


Figura 32. Espectros utilizados en el método NIR. Fuente: Propia.

En la figura 32 se pueden ver los espectros generados por las muestras de agua residual con la inyección de dioxano. Se aprecian diferencias entre los espectros, sobre todo en zonas específicas, como en los 7000 nm, provocados por las diferencias de concentración de los diferentes compuestos presentes en el agua.

Este rango espectral es el utilizado para la creación del método, aunque se puede ajustar a una zona específica, en especial los picos donde se observa mayor diferencia entre espectros.

Con la introducción de las nuevas muestras la recta de calibración sufre cambios visibles en la figura 33. En colores están representadas las muestras en función de si son

muestras iniciales (azules), blancos sin fortificación (naranja), muestras fortificadas 2015(amarillas) y muestras fortificadas 2016 (lila).

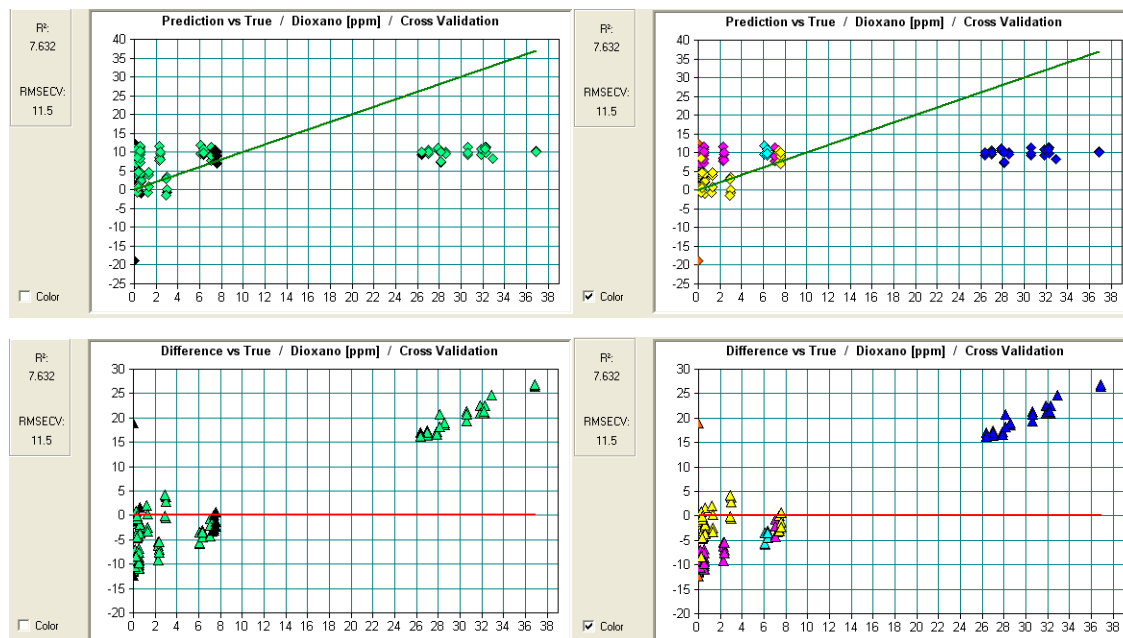


Figura 33. Relación valor real vs diferencia (abajo) Relación valor real vs predicción (arriba). Todas las muestras. Fuente: Propia.

Se puede ver en los gráficos anteriores cómo, al introducir todas las muestras, la calibración empeora con errores medios de 11.5 ppm y una correlación por debajo de 8, cuando inicialmente estaba cercana al 93. Este hecho se produce por qué no hay una relación buena entre las diferentes concentraciones de dioxano y las diferencias en el rango de medida de los espectros.

Para la medición de otros parámetros, como humedad, materia activa o residuo seco, la utilización de equipos NIR es muy útil, ya que éstos sí que presentan una relación estable entre los cambios en los espectros y los cambios en el parámetro deseado.

Hay que tener en cuenta que la utilización de equipos NIR no se debe hacer para obtener resultados precisos. Es una técnica de análisis cualitativo y no cuantitativo, así que obtener un método que pueda dar valores cercanos a los reales, en el caso del dioxano y sus complicaciones, se podría considerar como bueno. A este efecto, se

procede a realizar algunos cambios en la calibración con tal de obtener un mejor método y por lo tanto mejores resultados.

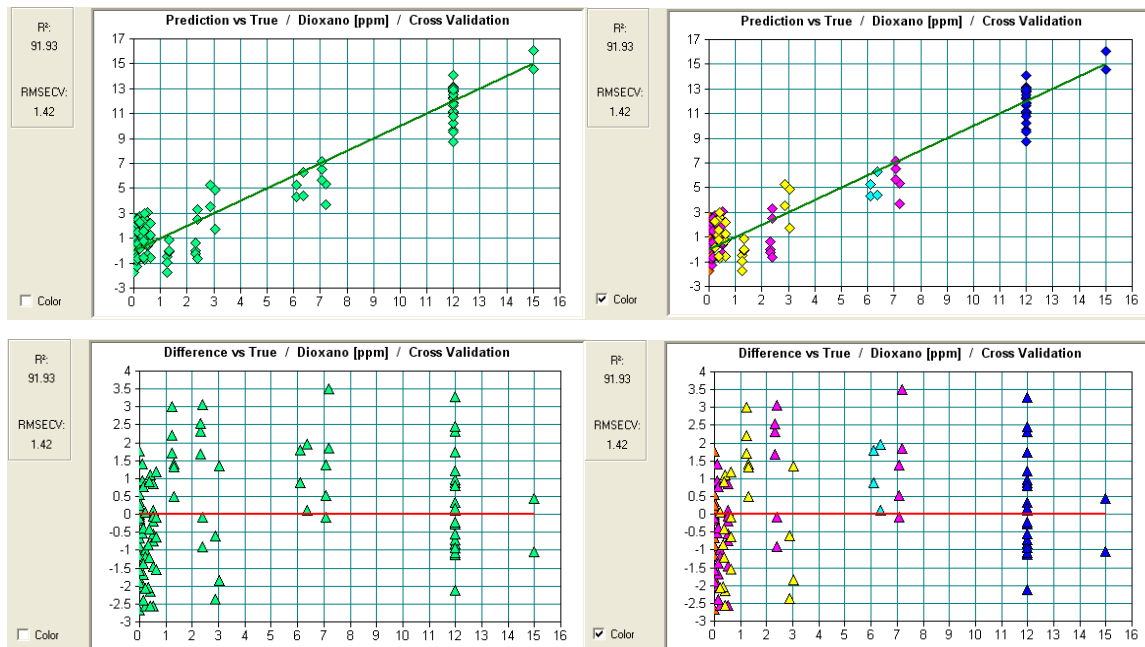


Figura 34. Relación valor real vs diferencia (abajo) Relación valor real vs predicción (arriba). Todas la muestras final. Fuente: Propia.

Los cambios aplicados consisten en la eliminación de muestras que diferían mucho de los valores reales y en el reajuste de los valores reales de las muestras iniciales de la calibración. A las muestras de agua residual procedentes de la empresa (azul), se les ha dado un valor de concentración de dioxano diferente al real, en este caso más bajo.

Si se considera que el método se aplica para aguas residuales de origen urbano y teniendo en cuenta que el contaminante de estudio es un contaminante emergente y por lo tanto, no está presente en elevadas concentraciones aún, esta acción tiene sentido ya que no se encontrarían casos con elevadas concentraciones.

Se han ajustado las muestras mayoritariamente en valores de 12 ppm. Con esto se consigue que la calibración aumente su correlación hasta una R^2 de casi 92, valor muy

bueno para el tipo de compuesto a analizar y con un error medio de 1.42 ppm con máximos de 3.5 ppm tanto por encima como por debajo.

Con estos resultados, las muestras con concentraciones de dioxano de hasta 10 ppm serán cuantificadas con errores relativamente aceptables desde un punto de visto cualitativo, mientras que las superiores a 10 ppm tenderán a situarse entre las 12 y 15 ppm.

Este método por lo tanto, funcionaría bien en casos en los que hubiera un máximo permitido de concentración de dioxano en agua. El análisis se realizaría en poco más de dos minutos y se obtendría un valor, que de estar por debajo de las 10 ppm (considerándose 8 ppm como límite superior de fiabilidad), se podría dar por válido y no realizar ninguna acción, mientras que si el valor obtenido fuera superior a 8 ppm, por marcar un margen de error, se debería analizar la muestra de agua con algún método más preciso, como la cromatografía de gases anteriormente analizada, para saber con exactitud la concentración de la muestra y así poder actuar en consecuencia.

6. CONCLUSIONES

Tras la realización de este trabajo y su posterior análisis de los resultados obtenidos se pueden extraer unas cuantas conclusiones al respecto.

- Debido al gran auge de los contaminantes emergentes en los últimos años, deberían ser objeto de mayor control en un futuro cercano. Los problemas de salud y medioambientales ya se empiezan a evidenciar aún estando presentes en concentraciones muy bajas. Un control prematuro de ellos puede beneficiar enormemente la calidad de vida humana, así como los ecosistemas que se vean afectados por ellos.
- Los métodos NIR han demostrado ser valiosos en el control de procesos, ajustando tiempos de producción y aumentando la producción total. Aunque de forma indirecta, la utilización de estos equipos también ha mejorado los impactos ambientales asociados a los productos controlados con este sistema. Reducciones de un 20 % de media en cuanto a los impactos ambientales, como la huella de carbono o la ecotoxicidad de agua marina, principal destinatario de los compuestos estudiados. Se corrobora la hipótesis de la utilización de este método para el control medioambiental, no sólo de forma indirecta, sino directa, debido a estos resultados.
- El método FME para la cuantificación de 1,4-Dioxano en aguas residuales funciona correctamente y no es necesario equipo muy especializado para llevarla a cabo. Aunque los valores de extracción no son del 100 %, los resultados obtenidos del análisis de las muestras preparadas con spikes de dioxano son satisfactorios. Por otro lado, la poca cantidad de reactivos utilizados, junto con la poca cantidad de muestra necesitada, hace de este método, un método cuidadoso con el medioambiente, ya que se generan pocos residuos.

- Por el momento, aún no se detectan concentraciones de dioxano en las EDAR de donde procedían las muestras (Amposta y Sant Carles de la Rápita). Seguramente en estaciones depuradoras cercanas a núcleos urbanos más grandes y con presencia de más industria (Área Metropolitana de Barcelona), se puedan observar concentraciones bajas, aunque detectables.
- El método NIR desarrollado funciona correctamente, con errores en la medición de menos de 2 ppm. El rango óptimo de funcionamiento es de 0 hasta 10 ppm. Con los resultados obtenidos, se considera que es posible aplicar este método en EDARs o sistemas de control de calidad del agua con el fin de obtener un valor de concentración de dioxano de forma rápida y sin necesidad de analizar en un laboratorio las muestras de agua, ahorrando tiempo y recursos.
- La detección de dioxano puede extenderse a otros contaminantes, ya sean contaminantes emergentes o no. La utilización de equipos NIR puede ser de gran ayuda en un futuro en el control de calidad de las aguas, proporcionando datos fiables, con gran rapidez aún y no tener una precisión tan buena como otros métodos que requieren de más tiempo y recursos.

7. BIBLIOGRAFÍA

- UNE-EN 13320: *Determinación de trazas de óxido de etileno libre en etoxilados mediante GC.*
- UNE-EN 12974: *Agentes de superficie. Determinación del contenido en 1,4-Dioxano en productos alquiletoxisulfatos mediante GC/HS.*
- EPA 8260B
- *Guías para la calidad del agua potable. Primer apéndice de la tercera edición. Volumen 1. Recomendaciones.* Organización Mundial de la Salud. 2006.
- S, CHANDRAN; R, VARMA. *Near infrared cavity enhanced absorption spectra of atmospherically relevant ether 1,4-Dioxane.*
- K, ISAKA; M, UDAGAWA; Y, KIMVA; K, SEI and M, IKE. *Biological wastewater treatment of 1,4-Dioxane using polyethylene glycol gel Carriers entrapping Afipia sp.*
- ABE, A. *Determination method for 1,4-Dioxane in water samples by solid phase extraction- GC/MS.* J.Environ.Chem 7, 95-100(1997).
- WADA, R and KATO, M. *A Raman spectroscopic study of the conformations of 1,4-Dioxane in the pure liquid, methanol, and aqueous solution.*
- K, ISAKA; M, UDAGAWA; Y, KIMVA; K, SEI and M, IKE. *Pilot test of biological removal of 1,4-Dioxane from a Chemicals factory wastewater by gel carrier entrapping Afipia sp.*
- www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-16441999000300013

- www.iagua.es/blogs/damia-barcelo/contaminantes-emergentes-descripcion-y-tratamientos
- www.revista.unam.mx/vol.10/num8/art54/int54-2.htm
- BESTER, K. (2007), *Personal care compounds in the environment*. Ed. Wiley VCH, Alemania.
- BARCELÓ, D (2003). *Emerging pollutants in water análisis TrAc Trends in Analytical Chemistry*, Volume 22, Pages XIV-XVI.
- DAUGHTON, C.G (2001). *Emerging pollutants and communicating the science of environmental chemistry and mass spectrometry: pharmaceuticals in the environment*. Journal of the American Society of Mass Spectrometry 12, 10, pp 1067-1076.
- JOBLING, S.J and SUMPLER, J.P, 1993. *Detergent components in sewage effluent are weakly oestrogenic to fish: an in Vitro study using rainbow trout hepatocytes*. Aquat Toxicol 27, pp 361-372.
- GIGER, W; BRUNNER, P. H. and SCHAFFNER, C. (1984) *4-Nonylphenol in sewage sludge: accumulation of toxic metabolites from non-ionic surfactants*. Science 225, pp 623-625.
- BARCELÓ, D; LOPEZ, M. J. *Contaminación y calidad química del agua: el problema de los contaminantes emergentes*. Instituto de investigaciones químicas y ambientales-CSIC.
- BURNS, D; CIURCZAK, E (eds). *Handbook of Near-Infrared Analysis*. Third Edition (Practical Spectroscopy. Pp 349-369).

- *Presence and environmental impact of personal care products (UV filtros) in urban aquatic ecosystems.* Joao Martins Ferreira Miranda de Távora. 2014. UPC Commons.
- *Bioacumulació de productes de cura personal en peixos.* Ramón Muñoz Conde. 2014. UPC Commons.
- *Productes de cura personal: identificación dels seus ingredients, destí ambiental i efectes (eco)toxicològics.* Ester Pastoret Martín. 2013. UPC Commons.
- LI, M; CONLON, P; FIORENZA, S; VITALE, R and ALVAREZ, P. *Rapid Analysis of 1,4--Dioxane in Groundwater by Frozen Micro-Extraction with Gas Chromatography/Mass Spectrometry.*